

**Cu(I)-Luminophore für die OLED-Anwendung -
Effiziente Emitter mit thermisch-aktivierter
verzögerter Fluoreszenz (TADF) und kombinierter
Emission**

Dissertation

Zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Nicholas Alexander Rau

aus

Marburg

Marburg 2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2014 bis März 2018 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation eingereicht: 29.03.2018

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: 04.04.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Eric Meggers

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2018

*„Holzhacken ist deshalb so beliebt, weil man bei dieser Tätigkeit
sofort den Erfolg sieht.“*

Albert Einstein

Meiner Familie gewidmet

Kurzbeschreibung

Die vorliegende Arbeit befasst sich inhaltlich mit der Synthese und Untersuchung von OLED-Leuchtstoffe auf Cu(I)-Basis. Durch die konsequente Weiterentwicklung zweier Cu(I)-Struktur motive wurden hoch-effiziente Emitter-Materialien für die Anwendung in OLEDs generiert. Einerseits konnten sublimierbare neutrale Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit neuen tridentaten Liganden hergestellt werden, welche durch photophysikalische Untersuchungen als effiziente Luminophore mit thermisch-aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) identifiziert wurden. Andererseits erfolgte die Optimierung eines bereits bestehenden Cu(I)-Struktur motivs, wobei hocheffiziente kationische Cu(I)-Luminophore mit einer kombinierten Emission aus TADF und Phosphoreszenz erhalten wurden. Besonders in Lösung weisen diese Materialien außergewöhnlich hohe Effizienzen auf, was sie gleichzeitig zu den effizientesten Cu(I)-Emitter-Materialien zurzeit macht. Ein besonderer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Korrelation zwischen sterischer Hinderung bzw. Rigidität der hergestellten Cu(I)-Verbindungen und den photophysikalischen Eigenschaften, besonders der Effizienz.

Abstract

The present work includes the synthesis and investigation of new OLED emitter materials based on Cu(I). A rational and consequent development of two structural motifs lead to the formation of highly efficient luminescent materials for application in OLEDs. A set of sublimable and stable neutral Cu(I) halide complexes with new tridentate ligands was generated, which could be identified by photophysical measurements as efficient luminophores with thermally-activated delayed fluorescence (TADF). Furthermore, the optimization of an established Cu(I) compound class lead to efficient cationic Cu(I) luminophores with combined emission containing TADF and phosphorescence. These compounds show exceptionally high efficiencies in solution and can be referred to be one of the currently most efficient Cu(I) emitter materials. The focus in this work lies on the correlation between steric hindrance or rigidity and the photophysical efficiency of the compounds.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Cu(I)-Luminophore für die OLED-Anwendung -
Effiziente Emittter mit thermisch-aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) und
kombinierter Emission**

Selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation ist in der vorliegenden oder in einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht worden und hat noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den _____

Unterschrift

Lebenslauf

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen:

„A new class of phosphorescent tripodal Cu(I) complexes with an additional amount of TADF showing exceptional high emission quantum yield in solution”

Nicholas Rau, Alexander Schinabeck, Hartmut Yersin and Jörg Sundermeyer, **2018**, Manuskript in Vorbereitung.

"Highly efficient and sublimable Cu(I) complex with tridentate ligand featuring fast TADF"

Alexander Schinabeck, **Nicholas Rau**, Jörg Sundermeyer and Hartmut Yersin, **2018**, Manuskript in Vorbereitung.

„A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range”

Timo Gneuß, Markus J. Leidl, Lars H. Finger, **Nicholas Rau**, Hartmut Yersin and Jörg Sundermeyer, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8506-8520.

Vorträge:

“Effiziente TADF-Luminophore auf Cu(I)-Basis für die OLED-Anwendung“

Nicholas Rau, *Doktorandenkolloquium – Aktuelle Themen aus der anorganischen Chemie*, Philipps-Universität Marburg, **30.01.2017**.

Posterpräsentationen:

„Luminescent Cu(I) Complexes – Emitters for the Blue to Red Color Range”

Timo Gneuß, **Nicholas Rau**, Markus Leidl, Alexander Schinabeck, Hartmut Yersin and Jörg Sundermeyer, *Materialforschungstag Mittelhessen 2016*, Marburg, **09.07.15**.

„Highly efficient TADF Emitter Materials based on Cu(I) Complexes with Tripodal Ligands for Application in Solution Processed OLED”

Nicholas Rau, Alexander Schinabeck, Marius Klein, Hartmut Yersin and Jörg Sundermeyer,
Materialforschungstag Mittelhessen 2017, Gießen, **28.06.2017**.

„Highly efficient TADF Emitter Materials based on Cu(I) Complexes with Tripodal Ligands for Application in Solution Processed OLED”

Nicholas Rau, Alexander Schinabeck, Marius Klein, Hartmut Yersin and Jörg Sundermeyer,
EUCHEMS OMC 2017, Amsterdam NL, **09.-13.07.2017**.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Jörg Sundermeyer bedanken für die Gelegenheit dieses spannende Forschungsthema bearbeiten zu können und für den kreativen Freiraum bei der Umsetzung meiner Ideen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Eric Meggers für die Anfertigung des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Norbert Hampp für die Begutachtung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Hartmut Yersin, Alexander Schinabeck und Mahboubeh Jamshidi (Universität Regensburg) danke ich für die überaus erfolgreiche Kooperation. Bei Alexander Schinabeck möchte ich mich darüber hinaus für die Durchführung der photophysikalischen Messungen meiner Proben und die interessanten und hilfreichen Diskussionen bedanken.

Marius Klein danke ich für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Dem gesamten AK Sundermeyer danke ich für die schöne und angenehme Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Gelegenheiten zur Zerstreung außerhalb des universitären Alltags. Darüber hinaus danke ich meinen Vertiefungs- und Bachelorstudentinnen und -studenten Corinna Kohlmeyer, Tobias Vollgraff, Christopher-Nils Mais, Sebastian Inacker, Patrick Swolana und Mirco Wende.

Meinen Kolleginnen Susi Pulz und Jasmin Quentin danke ich für die amüsante Konferenz-Reise nach Amsterdam. Meinen beiden ehemaligen Kollegen Dr. Lars Finger und Dr. Wolf Schorn danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen rund um die Chemie. Meinem geschätzten Labornachbarn Eduard Baal möchte ich danken, dass er in vier Jahren der arbeits- und diskussionsintensiven Zweisamkeit mit mir in Box 5 nicht die Nerven oder den Verstand verloren hat und immer ein offenes Ohr für interessante oder sinnlose Unterhaltungen hatte. Jederzeit wieder „Schulter-an-Schulter“.

Allen Mitarbeitern der zentralen Serviceabteilungen und Werkstätten des Fachbereiches danke ich für die hervorragende Arbeit.

Großer Dank gilt natürlich meiner Familie und meinen Freunden ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Besonders möchte ich meiner „kleinen“ Familie, meiner Frau Christina, meinem Sohn William und unserem Boxer Grobi für den großen Rückhalt und die Unterstützung danken. Ihr wart der wichtigste Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	ESI	Elektrospray-Ionisation
Abb.	Abbildung	<i>et al.</i>	und andere
Alq ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)	Et	Ethyl-Gruppe
a.u.	<i>arbitrary units</i>	EtOAc	Ethylacetat
AZO	Aluminium-Zink-Oxid	EtOH	Ethanol
Äq.	Äquivalent	Et ₂ O	Diethylether
bar	Bar	ETL	<i>electron transporting layer</i>
ber.	berechnet	evtl.	eventuell
bspw.	beispielsweise	EWG	<i>electron withdrawing group</i>
Bu	Butyl-Gruppe	exp.	experimentell
C	Celsius	f	femto
ca.	circa	g	Gramm
chem.	chemisch	gef.	gefunden
cm ⁻¹	Wellenzahl	GZO	Gallium-Zink-Oxid
CD ₂ Cl ₂	Dichlormethan	h	Stunde
CD ₃ Cl	Chloroform	HBL	<i>hole blocking layer</i>
Cy	Cyclohexyl-Gruppe	HIL	<i>hole injection layer</i>
d	Dublett, Tag	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
DCM	Dichlormethan	HTL	<i>hole transporting layer</i>
<i>DFT</i>	<i>density functional theory</i>	HRMS	<i>high resolution mass spectra</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid	Hz	Hertz
dpym	Di-2-Pyridylmethan	<i>i</i>	iso, verzweigt
dmp	Dimethylphenanthrolin	i.d.R.	in der Regel
DPEphos	Bis(diphenylphosphinyl)phenylether	ILCT	<i>intra-ligand charge transfer</i>
dppb	Bis(diphenylphosphinyl)benzol	IQE	interne Quanteneffizienz
ΔE(S ₁ -T ₁)	Singulett-Triplett-Aufspaltung	IR	Infrarot
EDG	<i>electron drawing group</i>	ISC	<i>intersystem crossing</i>
EE	Ethylacetat	ITO	<i>indium tin oxide</i>
EI	Elektronenstoßionisation	k	Kilo
EML	<i>emitting layer</i>	k _B	BOLTZMANN-Konstante
		konz.	konzentriert
		K	Kelvin

L	Liter, Ligand	PI	Polyimid
LC	<i>ligand centered</i>	PMMA	Polymethylmethacrylat
LED	lichtemittierende Diode	PPV	Polyphenylenvinyliden
Lig	Ligand	ppy	2-Phenylpyridin
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	PVD	<i>physical vapor deposition</i>
m	milli, Meter	pyr	Pyrolidinyl-Gruppe
M	molar	pyz	Pyrazol
M	Mega	quant.	quantitativ
MC	<i>metal centered</i>	rad.	radiativ
Me	Methyl-Gruppe	RGB	Rot-Grün-Blau
MeCN	Acetonitril	RT	Raumtemperatur
MeOH	Methanol	S ₀	Grundzustand
min	mindestens, Minute	S ₁	niedrigster angeregter
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i>		Singulett-Zustand
(M+X)LCT	<i>(metal+halide)-to-ligand charge transfer</i>	S _n	beliebiger angeregter Singulett-Zustand
MO	<i>molecular orbital</i> , Molekülorbital	SOC	<i>spin orbit coupling</i>
mol	Stoffmenge	t	Triplett
MS	Massenspektrometrie	<i>t</i>	tertiär
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis	T ₁	niedrigster angeregter Triplett-Zustand
n	nano		
<i>n</i>	linear	Tab.	Tabelle
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>	TADF	thermisch-angeregte
OLEEC	organische lichtemittierende elektrochemische Zelle		verzögerte Fluoreszenz
		TCO	<i>transparent conductive oxide</i>
OLED	organische lichtemittierende Diode	TD-DFT	<i>time-dependent density functional theory</i>
<i>o</i> Tol	<i>ortho</i> -Tolyl-Gruppe	theor.	theoretisch
PEN	Polyethylenaphthalat	THF	Tetrahydrofuran
PES	Polysulfonether, <i>potential energy surface</i>	TMS	Trimethylsilyl-Gruppe
		u.a.	unter anderem
PET	Polyethylenterephthalat	UV	ultraviolett
Ph	Phenyl-Gruppe	VDW	VAN DER WAALS
phen	Phenanthrolin	vgl.	vergleiche
Phos.	Phosphoreszenz	vs.	<i>versus</i>

wt%	Gewichtsprozent
X	Halogenid
XRD	Einkristallstrukturanalyse
z.B.	zum Beispiel
ZFS	<i>zero field splitting</i>
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{max}	Emissionsmaximum
Φ_{PL}	Photolumineszenz- Quantenausbeute
τ	Emissionslebensdauer
μ	mikro, verbrückend

Verbindungsverzeichnis

Im Folgenden sind die Liganden und Komplexe abgebildet, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden. Erstmals hergestellte Verbindungen werden mit einem * markiert. Die Abkürzung **pzP** steht in dieser Arbeit für eine 1-(2-(Phosphinyl)phenyl)-1*H*-pyrazol-Einheit. Das Substitutionsmuster der Phosphin-Gruppe und des Pyrazol-Rings werden mit den gängigen Abkürzungen H, Me, *t*Bu, Ph, *o*Tol beschrieben.

Abkürzungen der verwendeten Liganden:

Kapitel I:

H ₃ pzPPh ₂	1	1-(2-(Diphenylphosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
Me ₂ pzPPh ₂	2	3,5-Dimethyl-1-(2-(diphenylphosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
Me ₃ pzPPh ₂	3	3,4,5-Trimethyl-1-(2-(diphenylphosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
<i>t</i> Bu ₂ pzPPh ₂	4	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1-(2-(diphenylphosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
Ph ₂ pzPPh ₂	5	3,5-Diphenyl-1-(2-(diphenylphosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
H ₃ pzPTol ₂	9*	1-(2-(Di- <i>ortho</i> -tolylphosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
Me ₃ pzPTol ₂	10*	3,4,5-Trimethyl-1-(2-(di- <i>ortho</i> -tolylphosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
BzimPPh ₂	17	2-(Diphenylphosphinyl)phenyl-1-methylbenzimidazol
H ₃ pzdppbz	26*	1-(2-((2-(Diphenylphosphinyl)phenyl)(phenyl)phosphinyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
Me ₂ pzdtpbz	30*	1-(2-((2-(Di- <i>ortho</i> -tolyl)phenyl)(<i>ortho</i> -tolyl)phosphinyl)phenyl)-3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol
H ₃ tpzP	34*	Tri(2-(1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)phenyl)phosphin

Kapitel II:

tpypo	45	Tri(2-pyridyl)phosphinoxid
tpyas	46	Tri(2-pyridyl)arsin
tpym	47	Tri(2-pyridyl)methan
tpyet	48	Tri(2-pyridyl)ethan
tpyrmp	49	Tri(2-pyrimidyl)phosphin
P(<i>o</i> Tol) ₃	50	Tri(<i>ortho</i> -tolyl)phosphin
As(<i>o</i> Tol) ₃	51	Tri(<i>ortho</i> -tolyl)arsin
P(EtPh) ₃	52	Tri(2-ethylphenyl)phosphin
P(<i>n</i> BuPh) ₃	53*	Tri(2- <i>n</i> -butylphenyl)phosphin

Kapitel 2.3 und 2.4

Liganden

H_3pzPPh_2 (1)	$\text{Me}_2\text{pzPPh}_2$ (2)	$\text{Me}_3\text{pzPPh}_2$ (3)

Komplexe

$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-Cl) $[\text{CuBr}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-Br) $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-I)	$[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (7-Cl) $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (7-Br) $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (7-I)	$[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-Cl) $[\text{CuBr}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-Br) $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-I)

Kapitel 2.5

Liganden

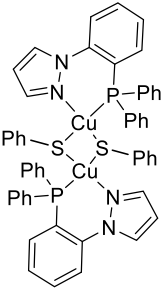
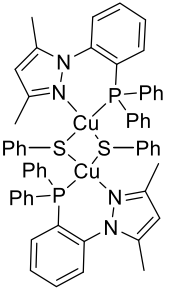
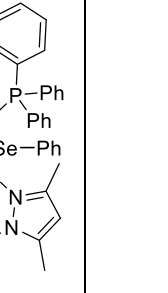
$\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (9)*	$\text{Me}_3\text{pzPTol}_2$ (10)*

Komplexe

$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (11)*	$[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (12)*

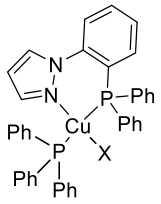
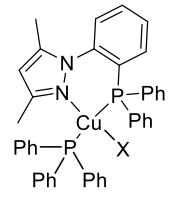
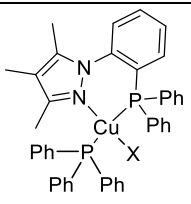
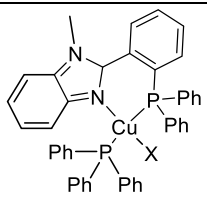
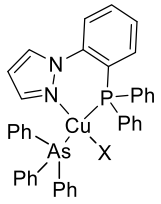
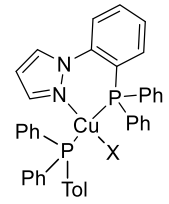
Kapitel 2.6

Komplexe

		
$[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (13)*	$[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (14)* $[\text{Cu}(\text{SePh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (16)*	$[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (15)*

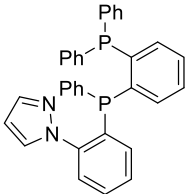
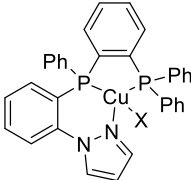
Kapitel 2.7

Komplexe

	
$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (18-Cl)* $[\text{CuBr}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (18-Br)* $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (18-I)*	$[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (19-Cl)* $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (19-Br)* $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (19-I)*
	
$[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (20)*	$[\text{CuCl}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (21-Cl)* $[\text{CuBr}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (21-Br)* $[\text{CuI}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (21-I)*
	
$[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)(\text{AsPh}_3)]$ (22)*	$[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(\text{Tol})\text{Ph}_2)]$ (23)*

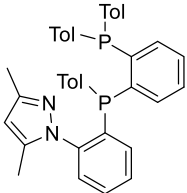
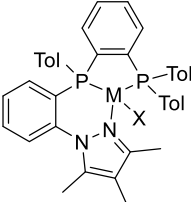
Kapitel 2.8

Ligand und Komplexe

	
H ₃ pzdppbz (26)*	[CuCl(H ₃ pzdppbz)] (27-Cl)* [CuI(H ₃ pzdppbz)] (27-I)*

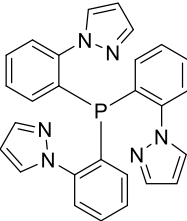
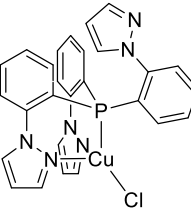
Kapitel 2.9

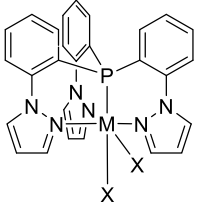
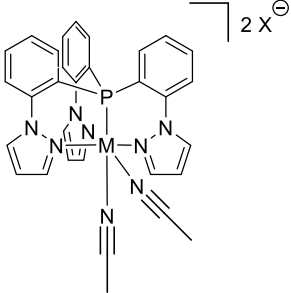
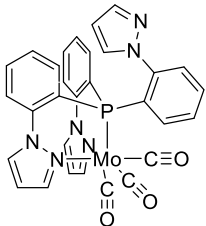
Ligand und Komplexe

	
Me ₂ pzdtpbz (30)*	[CuCl(Me ₂ pzdtpbz)] (31-Cl)* [CuBr(Me ₂ pzdtpbz)] (31-Br)* [CuI(Me ₂ pzdtpbz)] (31-I)* [Cu(SPh)(Me ₂ pzdtpbz)] (32)* [AgI(Me ₂ pzdtpbz)] (33)*

Kapitel 2.10

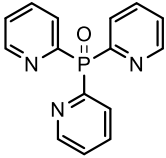
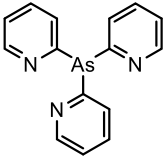
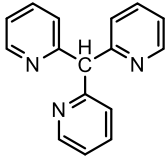
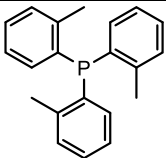
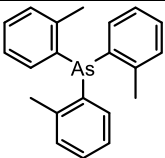
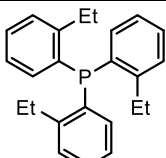
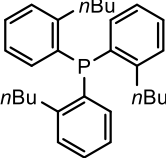
Ligand und Komplexe

	
H ₃ tpzP (34)*	[CuCl(H ₃ tpzP)] (35)*

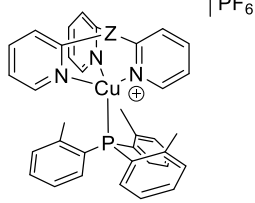
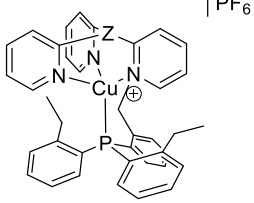
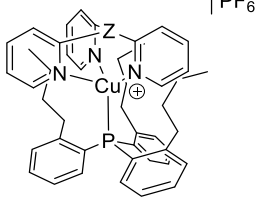
	
<p>$[\text{CuCl}_2(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (36)*</p> <p>$[\text{CoCl}_2(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (37)*</p> <p>$[\text{FeCl}_2(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (38)*</p>	<p>$[\text{Mn}(\text{H}_3\text{tpzP})](\text{OTf})_2$ (39)*</p> <p>$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{tpzP})](\text{BF}_4)_2$ (40)*</p> <p>$[\text{Co}(\text{H}_3\text{tpzP})](\text{ClO}_4)_2$ (41)*</p> <p>$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{tpzP})](\text{OTf})_2$ (42)*</p> <p>$[\text{Zn}(\text{H}_3\text{tpzP})](\text{ClO}_4)_2$ (43)*</p>
	
$[\text{Mo}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{CO})_3]$ (44)*	

Kapitel 3.3.1 und 3.3.2

Liganden

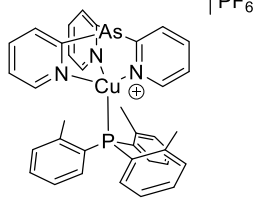
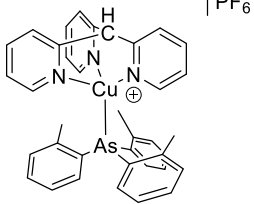
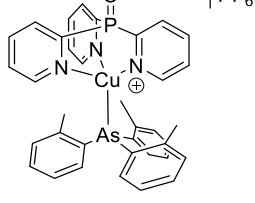
		
tpyo (45)	tpyas (46)	tpym (47)
		
$\text{P}(o\text{Tol})_3$ (50)	$\text{As}(o\text{Tol})_3$ (51)	$\text{P}(\text{EtPh})_3$ (52)
		
$\text{P}(n\text{BuPh})_3$ (53)*		

Komplexe 3.3.1 und 3.3.2

	
<p>[Cu(tpym)(P(<i>o</i>Tol)₃)]PF₆ (56)*</p> <p>[Cu(tpypo)(P(<i>o</i>Tol)₃)]PF₆ (60)*</p>	<p>[Cu(tpym)(P(EtPh)₃)]PF₆ (57)*</p> <p>[Cu(tpypo)(P(EtPh)₃)]PF₆ (61)*</p>
	
<p>[Cu(tpym)(P(<i>n</i>BuPh)₃)]PF₆ (58)*</p> <p>[Cu(tpypo)(P(<i>n</i>BuPh)₃)]PF₆ (62)*</p>	

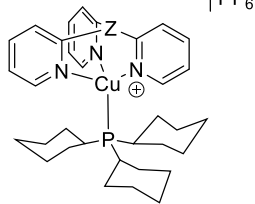
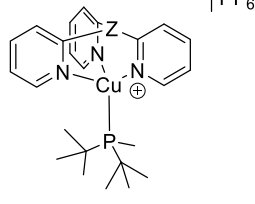
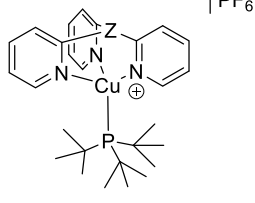
Kapitel 3.3.3

Komplexe

	
<p>[Cu(tpyas)(P(<i>o</i>Tol)₃)]PF₆ (63)*</p>	<p>[Cu(tpym)(As(<i>o</i>Tol)₃)]PF₆ (64)*</p>
	
<p>[Cu(tpypo)(As(<i>o</i>Tol)₃)]PF₆ (65)*</p>	

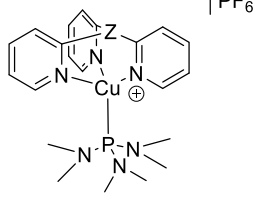
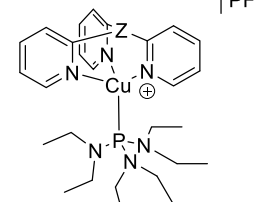
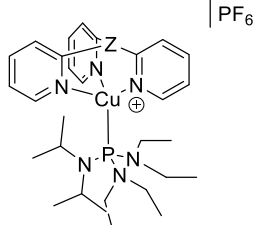
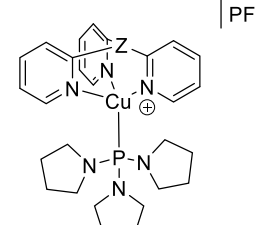
Kapitel 3.4

Komplexe

	
[Cu(tpypo)(P(Cy) ₃)]PF ₆ (66)*	[Cu(tpypo)(P(<i>t</i> Bu) ₂ Me)]PF ₆ (67)* [Cu(tpym)(P(<i>t</i> Bu) ₂ Me)]PF ₆ (69)*
	
[Cu(tpypo)(P(<i>t</i> Bu) ₃)]PF ₆ (68)* [Cu(tpym)(P(<i>t</i> Bu) ₃)]PF ₆ (70)*	

Kapitel 3.5

Komplexe

	
[Cu(tpypo)(P(NMe ₂) ₃)]PF ₆ (71)* [Cu(tpym)(P(NMe ₂) ₃)]PF ₆ (75)*	[Cu(tpypo)(P(NEt ₂) ₃)]PF ₆ (72)* [Cu(tpym)(P(NEt ₂) ₃)]PF ₆ (76)*
	
[Cu(tpypo)(P(<i>i</i> Pr)(NEt ₂) ₂)]PF ₆ (73)* [Cu(tpym)(P(<i>i</i> Pr)(NEt ₂) ₂)]PF ₆ (77)*	[Cu(tpypo)(P(pyr) ₃)]PF ₆ (74)* [Cu(tpym)(P(pyr) ₃)]PF ₆ (78)*

Vorwort

In der vorliegenden Doktorarbeit wurden neutrale und kationische Cu(I)-Komplexe mit verschiedensten Strukturmotiven synthetisiert und auf ihre Lumineszenz-Eigenschaften untersucht. Um den Ursprung, die Natur der Emissionen und Ansätze für eine Optimierung der Materialien zu finden, wurden neben umfassenden photophysikalischen Messungen auch quantenchemische Studien durchgeführt. Die Materialien stellen aufgrund ihrer effizienten Emissionen potente Kandidaten für eine Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLED) dar. Aus diesem Grund beginnt die Arbeit mit einer kurzen *Einleitung* über OLEDs. Dabei werden neben der geschichtlichen Entwicklung des *solid state lighting* und des *status quo* auch der Aufbau einer OLED, deren Funktionsweise sowie die elementaren photophysikalischen Prozesse einer OLED in Betrieb näher beleuchtet. Darüber hinaus erfolgt die Vorstellung verschiedener OLED-Emitter-Materialien und eine Einordnung von Cu(I)-Verbindungen als Emitter-Material.

In der *Motivation und Aufgabenstellung* werden Probleme aktuell verwendeter Emitter-Materialien aufgezeigt und wie Cu(I)-Verbindungen zur Lösung dieser Probleme beitragen. Eine kurze Zusammenfassung des aktuellen Forschungsstands zum Thema Cu(I)-Emitter-Materialien leitet die *Aufgabenstellung* ein, in welcher auf wenigen Seiten der wissenschaftliche Beitrag dieser Arbeit und deren Zielsetzung dargelegt wird.

Die *Diskussion* der Ergebnisse gliedert sich in zwei Überkapitel. In Kapitel I erfolgt die Präsentation neuer Konzepte für neutrale mono- und dinukleare Cu(I)-Halogenid- und -Chalkogenolat-Komplexe als Emitter-Material. In Kapitel II werden kationische Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden mit hocheffizienten Emissionen beschrieben. Neben der Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen werden auch die photophysikalischen und quantenchemischen Eigenschaften eingehend untersucht.

In der allgemeinen *Zusammenfassung* werden alle Erkenntnisse und Ergebnisse nochmals verdichtet und durch ein Fazit abgerundet. Die *Zusammenfassung* erfolgt dabei in der deutschen und englischen Sprache.

Zuletzt werden die Versuchsvorschriften, sowie die Daten der chemischen Charakterisierung der vorgestellten Verbindungen im *Experimentellen Teil* aufgeführt.

Der angefügte *Kristallographische Anhang* beinhaltet die Daten der durchgeführten Einkristallstrukturanalysen und deren Lösung.

Eine DVD mit den analytischen, photophysikalischen und quantenchemischen Daten der hergestellten Verbindungen wird auf Anfrage erstellt.

Inhaltsverzeichnis

Kurzbeschreibung/Abstract.....	I
Erklärung.....	III
Lebenslauf	V
Veröffentlichungen	VII
Danksagung.....	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	XI
Verbindungsverzeichnis	XV
Vorwort.....	XXIII
Inhaltsverzeichnis	XXV

1	ALLGEMEINE EINLEITUNG, MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
1.1	Inhaltsverzeichnis.....	1
1.2	Allgemeine Einleitung	3
1.3	Motivation und Aufgabenstellung	27
1.4	Literaturverzeichnis	37
2	KAPITEL I: Cu(I)-KOMPLEXE MIT PHENYL-1<i>H</i>-PYRAZOLPHOSPHAN-LIGANDEN ALS TADF-EMITTER-MATERIALIEN FÜR DIE OLED-ANWENDUNG	47
2.1	Inhaltsverzeichnis.....	47
2.2	Motivation und Zielsetzung	49
2.3	Prolog.....	57
2.4	Dinukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan-Liganden....	61
2.5	Dinukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit sterisch-gehinderten 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan-Liganden	75
2.6	Dinukleare Cu(I)-Chalkogenolat-Komplexe mit 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan- Liganden	87
2.7	Mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan- Liganden	111
2.8	Mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit tridentaten 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan-Liganden	123
2.9	Mononukleare Cu(I)- und Ag(I)-Halogenid-, sowie Cu(I)-Chalkogenolat- Komplexe mit sterisch anspruchsvollen, tridentaten 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan-Liganden	137

2.10	Mononukleare Übergangsmetall-Komplexe mit tetradentaten 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan-Liganden	159
2.11	Zusammenfassung von Kapitel I.....	175
2.12	Literaturverzeichnis	183
3	KAPITEL II: Cu(I)-KOMPLEXE MIT TRIPOD-LIGANDEN: EMITTER MIT HOCH-EFFIZIENTER KOMBINierter EMISSION FÜR DIE OLED-ANWENDUNG ..	193
3.1	Inhaltsverzeichnis.....	193
3.2	Motivation und Zielsetzung	195
3.3	Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym, tpyo und tpyas mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Triarylphosphin- und Triarylsin-Liganden.....	203
3.4	Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym und tpyo mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Trialkylphosphin-Liganden.....	251
3.5	Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym und tpyo mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Tris(dialkylamino)phosphin-Liganden	263
3.6	Zusammenfassung	269
3.7	Ausblick	281
3.8	Literaturverzeichnis	285
4	ZUSAMMENFASSUNG.....	291
4.1	Inhaltsverzeichnis.....	291
4.2	Allgemeine Zusammenfassung	293
4.3	General Summary.....	309
5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	327
5.1	Inhaltsverzeichnis.....	327
5.2	Allgemeine Arbeitstechniken.....	329
5.3	Ausgangsverbindungen	329
5.4	Analytik.....	330
5.5	Synthese.....	333
5.6	Literaturverzeichnis	405

6	KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG	409
6.1	Inhaltsverzeichnis.....	409
6.2	Allgemeine Informationen.....	411
6.3	Eigene Strukturen	415
6.4	Strukturen für Eduard Baal	469
6.5	Strukturen für weitere Personen	472
6.6	Literaturverzeichnis	477

Detaillierte Inhaltsverzeichnisse finden sich auf den ersten Seiten des jeweiligen Kapitels.

1

ALLGEMEINE EINLEITUNG, MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG

1.1 Inhaltsverzeichnis

1	ALLGEMEINE EINLEITUNG, MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
1.1	Inhaltsverzeichnis.....	1
1.2	Allgemeine Einleitung.....	3
1.2.1	Die Elektrolumineszenz und die Leuchtdiode – eine strahlende Story	3
1.2.2	Herstellung einer OLED	7
1.2.3	Aufbau einer OLED.....	8
1.2.4	Elementarprozesse einer OLED im Betrieb	11
1.2.4.1	Funktionsprinzip einer OLED	11
1.2.4.2	Ladungstransport durch den Hüpff-Prozess.....	12
1.2.5	Photophysik für OLEDs und Emmitter	14
1.2.5.1	Rekombination und Exziton-Bildung.....	14
1.2.5.2	Prompte Fluoreszenz.....	15
1.2.5.3	Phosphoreszenz und <i>Triplet Harvesting</i>	17
1.2.5.4	Thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz und <i>Singlet Harvesting</i>	19
1.2.5.5	Quenching-Prozesse in OLEDs	22
1.2.5.6	Photophysikalische Kenngrößen für OLEDs und Emmitter.....	23
1.3	Motivation und Aufgabenstellung.....	27
1.4	Literaturverzeichnis	37

1

ALLGEMEINE EINLEITUNG, MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG

1.2 Allgemeine Einleitung

1.2.1 Die Elektrolumineszenz und die Leuchtdiode – eine strahlende Story

Basierend auf der thermischen Strahlung stromdurchflossener Metalldrähte entdeckt durch THÈNARD entwickelte EDISON im Jahr 1879 die Glühlampe. Ein Meilenstein der Elektrifizierung, der vor allem durch die geringen Kosten der Glühlampen die allgemeine Elektrifizierung rapide voran trieb.^{1,2}

Im Jahr 2005 leitete die Europäische Union mit Inkrafttreten der Richtlinie 2005/32/EG die Ablösung der Glühlampe ein. Der Hintergrund dafür liegt vor allem in ihrem geringen Wirkungsgrad von nur 5 %. Die Glühlampe, ein thermischer Strahler besitzt bei einer Betriebstemperatur von 2700 °C ein Emissionsmaximum λ_{\max} bei 1000 nm im nahen Infrarotbereich. Demzufolge wird der Hauptteil der eingesetzten Energie in Form von Infrarotstrahlung emittiert, also durch Wärme und nicht durch sichtbares Licht.^{3,4}

Eine Alternative bilden schon seit Jahrzehnten Leuchtstoffröhren. Diese funktionieren nach einem deutlich anderen Mechanismus: Durch eine angelegte Spannung wird ein Gasgemisch (Quecksilber/Argon) durch Stoßionisation in ein Niederdruckplasma überführt, welches UV-Licht emittiert. Dieses UV-Licht regt Leuchtstoffe in der Wandung der Röhre an, welche wiederum Licht im sichtbaren Bereich emittieren. Auch hier wird ein Großteil der eingesetzten Energie nicht direkt in Lichtemissionen umgesetzt.⁴

Die beiden oben angeführten Lichtquellen weisen somit eine Gemeinsamkeit auf: Das Licht wird durch indirekte Prozesse erzeugt. Thermische Strahler (Kerzen, Glühlampen) erzeugen aus der eingesetzten Energie überwiegend Wärme, während bei Leuchtstoffröhren große Mengen der

eingesetzten Energie für die Generierung des Plasmas und nicht für die Erzeugung von Licht benötigt werden.

Eine Möglichkeit, Energie direkt in Licht umzuwandeln, bieten Leuchtdioden. Dabei werden in den Dioden durch elektrische Spannung Elektronen-Loch-Paare in einem Halbleiter erzeugt, welche bei der Rekombination Licht emittieren. Diese so genannte Elektrolumineszenz, die sowohl in anorganischen als auch in organischen Halbleitern abläuft, ermöglicht nun die Erzeugung von Licht aus Feststoffen – das *solid-state lighting*.

Die erste Beobachtung von Elektrolumineszenz gelang ROUND im Jahr 1907. Durch Anlegen einer Spannung konnte ein Siliziumcarbid-Einkristall zur Emission von Licht angeregt werden. Der aus dieser Beobachtung formulierte ROUND-Effekt gilt noch heute als theoretische Basis für die Funktionsweise einer anorganischen licht-emittierenden Diode (LED).^{5,6}

Den Begriff der „Elektrolumineszenz“, also einer nicht-thermischen Erzeugung von Licht durch Einwirkung eines elektrischen Feldes auf eine Substanz, prägte jedoch ein anderer. So beobachtete DESTRIAU im Jahr 1937 Lichtemissionen bei Einbringen von Cu-dotierten Zinksulfid-Proben in ein elektrisches Feld.⁷

Die Entdeckung der Lumineszenz von GaAsP-Halbleitern im Jahr 1962 durch HOLONYAK markiert den ersten Höhepunkt der Entwicklung von Leuchtdioden. Dieser erste rot-leuchtende Vertreter der III-V-Halbleiter-Materialien begründete eine neue Gattung von anorganischen LED-Leuchtstoffen. Durch die Variation unterschiedlicher Elemente der Gruppe III und Gruppe V des Periodensystems konnten in den letzten Jahren LED-Leuchtstoffe für das komplette Farbspektrum entwickelt werden.⁸

Den nächsten Meilenstein markiert die Entdeckung eines blau leuchtenden Halbleiters auf InGaN-Basis und die Herstellung der ersten blauen LED im Jahr 1994.⁹ Nun war es möglich, neben den als Beleuchtungselemente bereits kommerzialisierten roten und grünen III-V-Halbleiter-LEDs auch Weißlicht-LEDs (WLED) auf III-V-Halbleiter-Basis herzustellen. Die Kombination der drei Farben Rot, Grün und Blau (RGB) ermöglichte nicht nur die Herstellung von WLED-Elementen zur Beleuchtung, sondern auch von Bildschirmen auf RGB-Basis - der Siegeszug der LED begann. Mittlerweile wird der überwiegende Teil der Lichtquellen für die Beleuchtung als auch der Displays für TV- und Computer-Monitore mittels LED-Technik betrieben.

Jedoch weisen auch LEDs Nachteile auf. Die Ladungsträger sind delokalisiert über den kompletten Halbleiter und liegen in Valenz- bzw. Leitungsbändern vor. Die Delokalisierung der Ladungsträger bedeutet gleichzeitig, dass geringe Einschlüsse von Fremdkörpern oder Fehlordnungen in den Einkristallen zu einem Effizienzverlust führen. Die Ausgangsmaterialien der Halbleiter – oft toxische, wenn nicht sogar pyrophore Materialien - müssen sehr sorgsam zu hochreinen Kristallen verarbeitet werden müssen. Dies ist aufgrund der groß-industriellen Nachfrage heutzutage durch

standardisierte Methoden möglich, jedoch mit hohem Energie- und technischem Aufwand verbunden. Gleichzeitig liegt ein weiterer Nachteil in der kristallinen Form der Halbleiter. So werden die Einkristalle zum Beispiel durch Tiegelziehverfahren hergestellt, welche die Größe der Einkristalle jedoch beschränken ($\varnothing_{\max} = 300 \text{ mm}$).^{10,11} Dementsprechend lassen sich die einkristallinen Halbleiter nicht in beliebiger Größe geschweige denn in flächig ausgedehnter Form herstellen. Man bezeichnet sie deshalb auch als Punktlichtquellen oder Punktstrahler.

An dieser Stelle werden organische Halbleiter-Materialien interessant. Auch wenn die Elektrolumineszenz von organischen Halbleitern erst im Jahr 1963 entdeckt wurden, so haben sie doch in den vergangenen 55 Jahren eine beispiellose Entwicklung vollzogen.

Seinen Anfang nahm dies mit den Arbeiten von POPE, KALLMANN und MAGNATE im Jahr 1963. Sie erzeugten durch Anlegen einer elektrischen Spannung von 400 V eine Lumineszenz an einem Anthracen-Einkristall. So beeindruckend diese Entdeckung war, so unattraktiv war sie gleichzeitig für eine Anwendung aufgrund der hohen Arbeitsspannung und damit verbundenen kurzen Lebensdauer der Materialien.

Erst 24 Jahre danach gelang es TANG und VAN SLYKE bei der Firma EASTMAN KODAK COMPANY 1987 durch die schichtweise Kombination verschiedener organischer Halbleiter einen elektrolumineszierenden Bauteil herzustellen – die organische Leuchtdiode (OLED) war geboren.¹² Seitdem wurde die OLED in unterschiedliche Richtungen weiterentwickelt. Zu Anfang der 1990er Jahre zeigten BURROUGHS *et al.*, dass sich durch nasschemische Verfahren polymerbasierte OLEDs herstellen lassen, die so genannten PLEDs. Gleichzeitig war dies das erste Beispiel für halbleitende Polymere als Leuchtstoffe in OLEDs.¹³ Die fluoreszierenden Emitter-Materialien werden heutzutage als Emitter der 1. Generation bezeichnet.

Im Jahr 2000 folgte die Einführung der 2. Generation von Emitter-Materialien. Die Verwendung von iridium- und platin-basierten Phosphoreszenz-Emittern erhöhte die Effizienz der OLEDs deutlich. Hierbei ermöglichte das Auftreten des physikalischen *triplet harvesting* Effekts die Umwandlung nahezu aller eingesetzten Energie in Emissionen. Dies stellt im Vergleich zu organischen und metallorganischen Fluoreszenz-Emittern einen riesigen Vorteil dar, da deren Effizienzen aufgrund von spinstatistischen Verteilungen auf 25 % limitiert ist. Im weiteren Verlauf der Entwicklung konnten so durch Optimieren der Schichtstruktur der OLEDs und Einsatz von Phosphoreszenz-Emittern Wirkungsgrade von bis zu 100 % erreicht werden.^{14–16}

Auf der Suche nach wirtschaftlicheren Alternativen zu den Metallen Iridium und Platin erwiesen sich sowohl Verbindungen auf Cu(I)-Basis als auch rein organische Materialien als geeignet. So konnten Tsuboyama *et al.* bereits 2007 einen der ersten Vertreter von Cu(I)-Emittern mit thermisch-aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) für eine Anwendung in OLEDs präsentieren.^{17,18} Im Jahr 2011 prägte Yersin *et al.* die Definition des *singlet harvesting*, wobei es sich

um den auf TADF basierenden physikalischen Prozess in einer OLED handelt. Diesem Prozess folgend können auch Cu(I)-Verbindungen Effizienzen bis zu 100 % erreichen.^{19–41}

Den letzten Meilenstein setzten ADACHI *et al.* im Jahr 2012 durch die Entdeckung, dass auch rein organische Moleküle mit bestimmten Strukturmerkmalen in der Lage sind, Lumineszenz durch TADF zu zeigen.⁴² Seither wurden mannigfaltige rein organische, sowie Cu(I)-Emitter-Materialien mit Effizienzen bis zu 100 % für die Anwendung in OLEDs untersucht. Gemeinhin werden diese TADF-Emitter-Materialien als Emitter der 3. Generation bezeichnet.

Die Emitter-Materialien der 4. Generation markieren die aktuell letzte Ausbaustufe der OLED-Emitter. Dabei handelt es sich nicht um neue Leuchtstoffe, sondern um eine Kombination unterschiedlicher Konzepte. Hierfür werden TADF-Emitter genutzt, um durch *singlet harvesting* angeregte Singulett-Zustände anzureichern. Diese werden dann auf reine Fluoreszenz-Emitter übertragen und dort als Fluoreszenz emittiert. Dieser Prozess wird mit dem Begriff „Hyperfluoreszenz“ bezeichnet und vermarktet. Hierdurch lassen sich die hohen Quanteneffizienzen der TADF-Emitter, bei gleichzeitig schmalen Emissionsbanden und hoher Farbreinheit von reinen Fluoreszenz-Emittern erreichen.^{43–47}

Trotz der mittlerweile weiten Verbreitung der OLEDs, offenbaren sich auch einige Limitierungen dieser Technologie. So basieren moderne OLEDs heutzutage auf komplizierten Mehrschicht-Systemen, die in den meisten Fällen mehr als 15 individuelle Schichten beinhalten. Diese Mehrschicht-Systeme werden meist durch Sublimations-Verfahren hergestellt, was eine Verwendung ionischer Materialien ausschließt und die Auswahl an verfügbaren Emitter-Materialien maßgeblich einschränkt.⁴⁸

Diesbezüglich stellen organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLEEC) eine interessante Alternative dar. Trotz einer ähnlichen Funktionsweise, sind OLEECs meist einfacher aufgebaut, werden in der Regel durch nasschemische Verfahren produziert, benötigen keine luftempfindlichen Metallkathoden oder Ladungsträger-Injektionsmaterialien und dementsprechend keine stringenten Verpackungs- bzw. Verkapslungsprozeduren. Der Aufbau einer OLEEC besteht aus einem ionischen Emittermaterial in einer ionischen Umgebung (Redox-Mediatoren) eingefasst zwischen zwei Elektroden. Somit lassen sich ebenfalls dünnschichtige Anwendungen realisieren, bei einem deutlich geringeren technischen Aufwand. Besonders die Verwendbarkeit von ionischen Emittern, wie z.B. ionischen Metallkomplexen auf Ir(III)- oder Cu(I)-Basis macht Substanzklasse attraktiv, welche unter dem Aspekt der OLED-Anwendung eher ungeeignet erscheinen.^{48–53}

1.2.2 Herstellung einer OLED

Die Herstellung von OLEDs erfolgt über zwei maßgebliche Ansätze. So können die einzelnen Schichten einer OLED entweder durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, engl. *physical vapour deposition*) also einer Sublimation oder durch nasschemische Methoden erfolgen.

Bei der PVD werden die Materialien bei niedrigen Drücken (10^{-5} - 10^{-7} mbar) und hohen Temperaturen (bis zu 600 °C) verdampft und scheiden sich dann auf der Oberfläche des Substrates ab. Neben einer sehr genauen Einstellung der Schichtdicke lassen sich so auch hochreine dünne Schichten generieren. Dies führt im Allgemeinen zu deutlich gesteigerten Lebensdauern der OLEDs, da Verunreinigungen innerhalb der Schichten zu Nebenreaktionen führen. Aus diesem Grund stellt diese Technik die bis heute am häufigsten genutzte Herstellungsweise dar.^{34,54}

Jedoch weist diese Technik auch deutliche Nachteile auf. So können nur Materialien verwendet werden, die bei den oben genannten Bedingungen geeignete Dampfdrücke aufweisen. In der Regel sind dies eher kleine Moleküle mit hohen thermischen Stabilitäten. Geladene Verbindungen, sowie polynukleare oder clusterartige Strukturen neigen bei diesen Bedingungen häufig zu Zersetzung. Darüber hinaus ist die Prozessierung über PVD sehr energieintensiv. So müssen bei der Beschichtung von großen Substraten (TV-Panels) große Prozessierungskammern evakuiert werden. Aus diesem Grund ist die großtechnische PVD-Prozessierung zurzeit auf Substratgrößen von 77 Zoll limitiert.

Ein weiterer Nachteil ergibt sich durch die unspezifische Abscheidung der verdampften Substanzen. So findet die Abscheidung der Substanzen überall innerhalb der Prozessierungskammern statt, wodurch ein Großteil der eingesetzten Substanzen verloren geht.^{54,55}

Eine zweite Methode stellen nasschemische Herstellungsverfahren dar. Dabei hat sich in den vergangenen Jahren besonders das *Ink-Jet*-Verfahren (Tintenstrahldruck) als vielversprechender Kandidat herauskristallisiert. Hierbei werden die jeweiligen Materialien als Tinten auf das Substrat gedruckt. So können RGB-Elemente durch gezielten punktuellen Druck der jeweiligen roten, grünen und blauen Lichtpunkte hergestellt werden. Dies ermöglicht neben der Verringerung des Materialaufwands eine höhere Dichte der Bildpunkte und somit gesteigerte Auflösungen. Darüber hinaus können mittels Druckverfahren theoretisch Substrate mit unbegrenzter Größe beschichtet werden, was besonders hinsichtlich großflächiger Anwendung von OLED-Displays interessant ist.⁵⁶⁻⁵⁹

1.2.3 Aufbau einer OLED

Eine moderne OLED ist aus multiplen Schichten aufgebaut. Dabei werden die Schichten in Abfolge ihrer Funktion auf das Substrat aufgebracht. Die einzelnen Schichten setzen sich aus einer Lochleiter-, Emitter-, Elektronenleiter- und gegebenenfalls sehr dünner Ladungsträgerinjektionsschichten zusammen. Die Schichten sind dabei durch die zwei Elektroden eingefasst. Der schematische Aufbau einer Multi-Schicht-OLED ist in Abbildung 1.2.3.1 dargestellt und wird im Folgenden Schicht für Schicht erklärt.

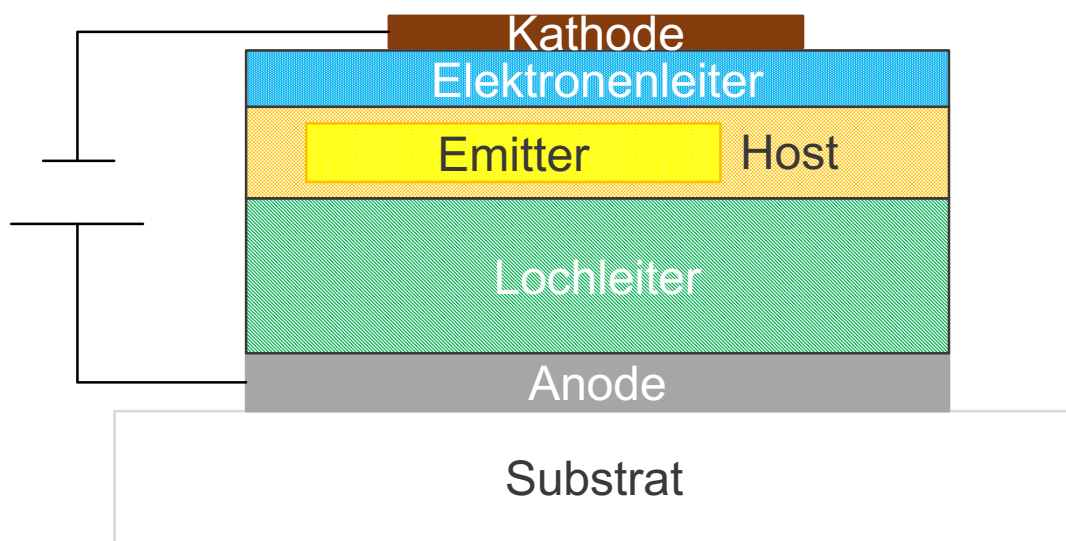


Abb. 1.2.3.1: Schematischer Aufbau einer Multi-Schicht-OLED.

Als Substrat wird je nach Anwendungszweck Glas oder Polymere verwendet. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach biegsamen oder faltbaren Displays nimmt auch die Verwendung von Kunststoffen als Substrate rasant zu. Als Kunststoffe kommen dabei Polysulfonether (PES), Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthalat (PEN), Polycarbonate (PC) oder Polyimide (PI) zum Einsatz.

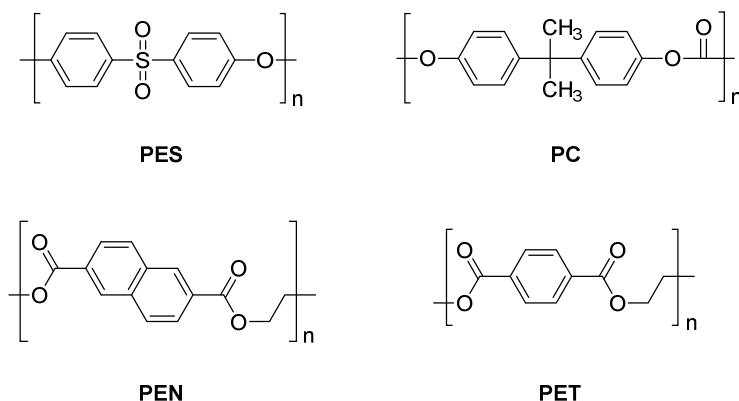
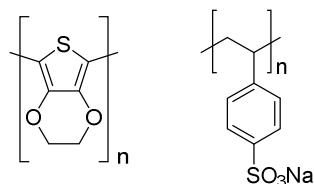


Abb. 1.2.3.2: Häufig verwendete transparent, farblose Kunststoffe als OLED-Substrate.⁶⁰

Darüber hinaus sind OLEDs auf Kunststoffsubstraten deutlich leichter, was sie für ein breiteres Anwendungsfeld qualifiziert. Gleichzeitig sind Kunststoffe jedoch durchlässig für Sauerstoff, was eine zusätzliche Dünnschicht-Barriere nötig macht. Hierfür werden die OLEDs in dünne Schichten aus Al, SiO₂ oder Si₃N₄ verkapselt.^{61–63} Eine Alternative zu Kunststoffen bieten flexible Gläser die in den vergangenen Jahren eingehend untersucht wurden. Gläser mit Durchmessern $\leq 50 \mu\text{m}$ wurden auf ihre Flexibilität hin untersucht. Vorteil dieser Gläser ist die geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff und Feuchtigkeit gegenüber Kunststoffen, was eine Beschichtung überflüssig macht.⁶⁰

Die Anode wird für gewöhnlich auf das Substrat aufgedampft. An der Anode findet die Injektion der Löcher in die lochleitende Schicht statt. Gleichzeitig wird auch das emittierte Licht auf der Seite der Anode aus der OLED ausgekoppelt. Aus diesem Grund kommen als Anoden-Materialien vor allem transparente, leitende Mischoxide (TCO) wie ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-Zink-Oxid) oder AZO (Al₂O₃:ZnO) bzw. GZO (Ga₂O₃:ZnO) zum Einsatz.^{61–65}

In den meisten Fällen wird auf die Anode eine sehr dünne Lochinjektions-Schicht (HIL, engl. *hole injection layer*) aufgetragen. Dies hat im Wesentlichen zwei Gründe: Auf der einen Seite ist die Oberfläche der Anode unregelmäßig und rau, sodass eine Homogenisierung der Grenzfläche zur Lochleiter-Schicht erreicht wird. Auf der anderen Seite wird durch die Injektionsschicht der Austritt der Löcher aus der Anode erleichtert. Als Lochinjektions-Materialien werden PEDOT:PSS, MoO₂ oder CuPc verwendet (Abb. 1.2.3.3).^{46,61,66,67}



PEDOT:PSS

Abb. 1.2.3.3: Gängiges Lochinjektions-Material.

Die Lochtransport-Schicht (HTL, engl. *hole transporting layer*) sorgt für eine gleichmäßige Zuleitung der Löcher in die Emitter-Schicht. Dabei werden elektronenreiche Donor-Moleküle mit Triphenylamin- oder Carbazol-Gruppen verwendet. Durch die elektronenreichen Materialien wird auch eine elektronenblockierende Wirkung erzielt, weshalb diese Schicht gleichzeitig eine elektronenblockierende Schicht (EBL, engl. *electron blocking layer*) ist. Einige häufig verwendete Lochtransport-Materialien sind in Abbildung 1.2.3.4 abgebildet.^{12,34,46,54,61}

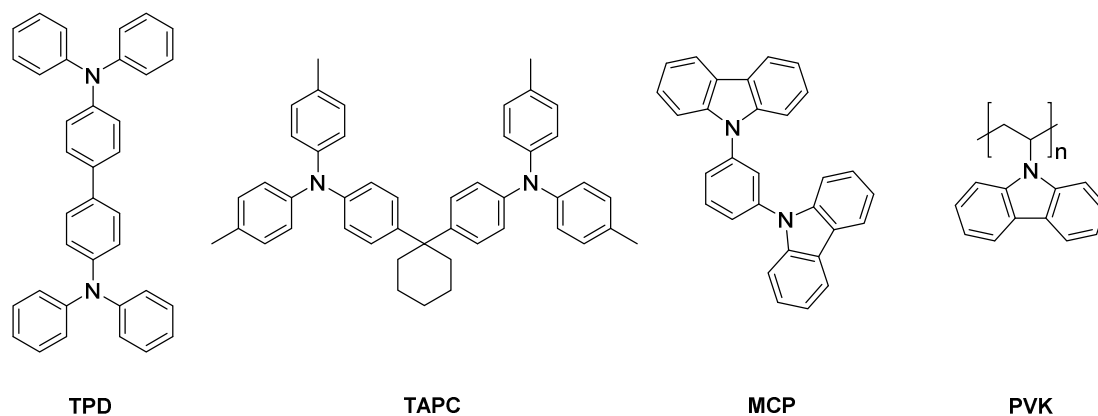


Abb. 1.2.3.4: Häufig verwendete Lochleiter mit Diphenylamin- oder Carbazol-Gruppen.^{12,34,46,54,61}

In der Emitter-Schicht (EML, engl. *emitting layer*) findet die Rekombination der Ladungsträger unter Lichtemission statt. Aufgrund der unterschiedlichen Konzepte zur Lichterzeugung gibt es eine vielfältige Auswahl an Emitter-Materialien. Diese reichen von reinen Fluoreszenz-Emittern, wie Alq₃, TBPe oder Acridinorange über Phosphoreszenz-Emitter, wie Ir(ppy)₃ oder Pt(dppp)(CO) bis hin zu TADF-Emittern, wie [CuBr(dtpbz)] oder 4CzPN (siehe Abschnitt 1.2.5).^{12,16,37,42,44,68} Eine ausführliche Beschreibung verschiedener Phosphoreszenz- und TADF-Emitter folgt in Kapitel 1.2.5. Diese Emitter werden verdünnt in Matrix-Materialien, so genannten Host-Materialien eingebracht. In modernen OLEDs werden vorrangig bipolare Host-Materialien, also Materialien, die sowohl Elektronen als auch Löcher stabilisieren können verwendet (Abb. 1.2.3.5).

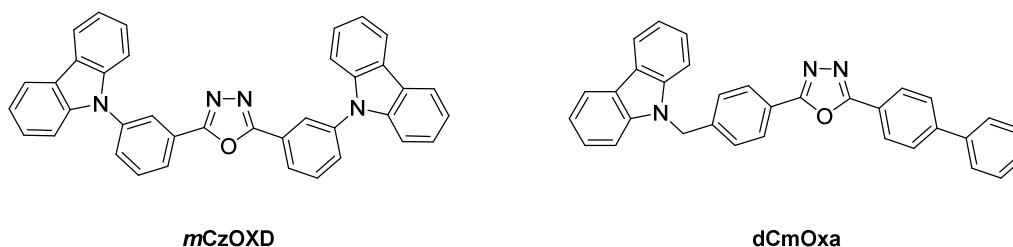


Abb. 1.2.3.5: Beispiele für bipolare Host-Materialien.

Die Elektronen werden von der Kathode über die elektronenleitende Schicht (ETL, engl. *electron transporting layer*) in die EML geleitet. Die ETL besteht dabei in der Regel aus organischen Molekülen mit elektronenarmen Aromaten oder Substituenten. Geeignete Aromaten sind z.B. Benzimidazole, Pyridine, Triazole oder Oxazole sowie Phosphine und Sulfone (Abb. 1.2.3.6).

Die Kathode besteht üblicherweise aus unedlen Metallen mit geringen Austrittsarbeiten wie Magnesium, Calcium oder Aluminium. Aber auch dünne Silber- oder Kupfer-Kathoden wurden bereits untersucht. Häufig wird eine Elektronen-Injektions-Schicht (EIL, engl. *electron injection layer*) aus LiF auf die Kathode aufgebracht. Hierbei dient die EIL neben dem weiteren Absenken der

Austrittsarbeit der Elektronen vor allem dem Schutz der Kathode vor Reaktionen mit der elektronenleitenden Schicht.^{61,69–75}

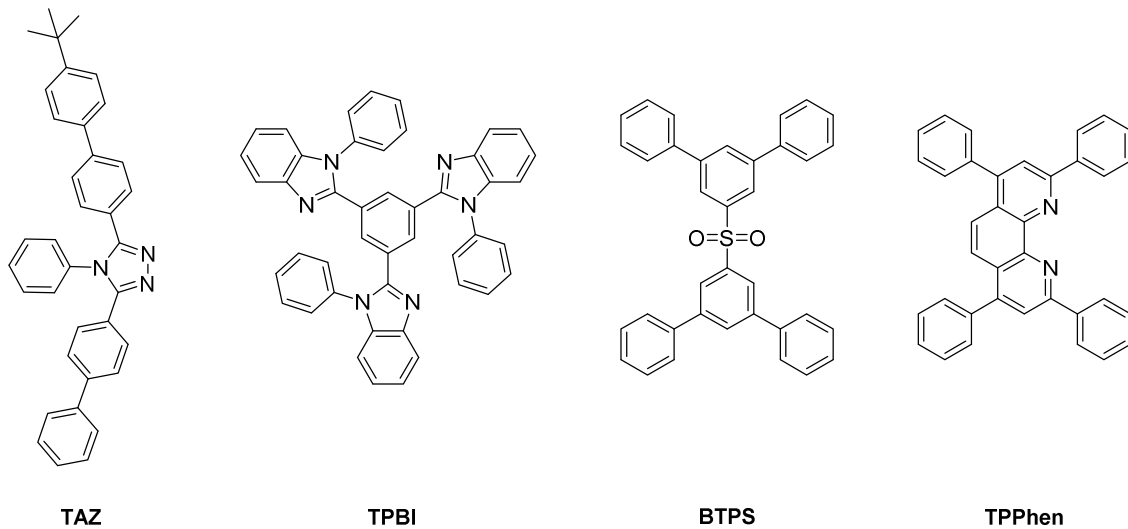


Abb. 1.2.3.6: Beispiele für organische, elektronenleitende Materialien.

1.2.4 Elementarprozesse einer OLED im Betrieb

1.2.4.1 Funktionsprinzip einer OLED

Das Funktionsprinzip einer OLED ist in Abbildung 1.2.4.1.1 abgebildet. Im Folgenden werden die einzelnen Elementarprozesse bei der Inbetriebnahme einer OLED erläutert.

Bei Inbetriebnahme erfolgt zunächst die Injektion von Ladungsträgern (**I**). Dabei werden an der Anode Löcher und an der Kathode Elektronen in die entsprechenden Leitungsschichten injiziert. Unter dem Einfluss der angelegten elektrischen Spannung wandern diese Ladungsträger durch Hüpf-Prozesse (Kap. 1.2.4.2) entlang des elektrischen Feldes durch die leitenden Schichten hin zur emittierenden Schicht (**II**). Dabei bewegen sich Löcher aufgrund ihrer Natur schneller durch die HTL als Elektronen durch die ETL. Um trotzdem eine ausgeglichene Ladungsträgerkonzentration von Löchern und Elektronen in der EML zu erhalten, werden in der Regel dickere HTL eingesetzt, um den schnelleren Transfer der Löcher auszugleichen. Angekommen in der EML wandern die Ladungsträger zuerst entlang des elektrischen Feldes aufeinander zu, bis sie in COULOMB-Wechselwirkung zueinander treten und sich dadurch weiter annähern. Bereits jetzt kann man das

Elektronen-Loch-Paar als Exziton bezeichnen. Die Annäherung der beiden setzt sich so lange fort, bis sich das Elektron und das Loch auf zwei benachbarten Molekülen befinden (**III**). Dabei liegt das Loch auf dem Emitter-Molekül vor und das Elektron auf einem Host-Molekül. Durch die Übertragung des Elektrons auf den Emitter wird ein angeregter Zustand auf dem Emitter-Molekül erzeugt, welcher durch Emission von Licht in den Grundzustand relaxiert (**IV**).^{61,64,76}

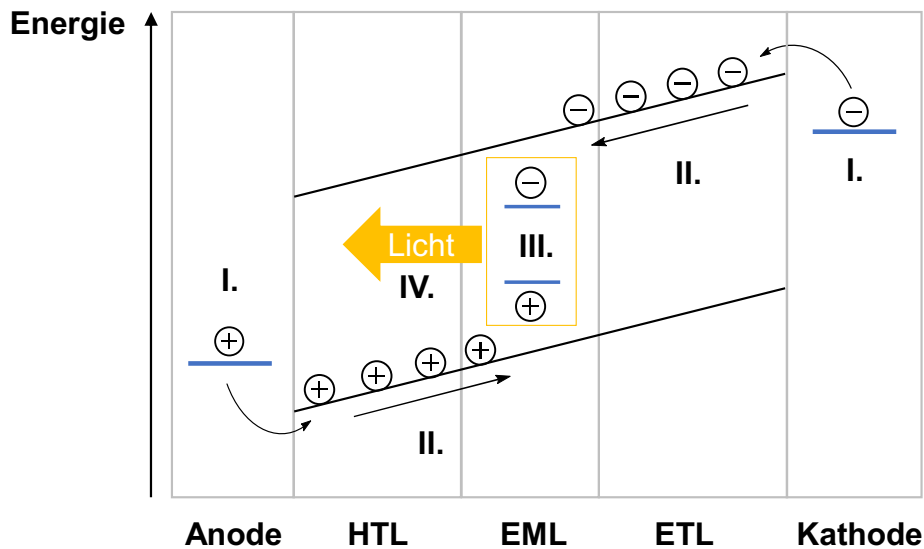


Abb. 1.2.4.1.1: Funktionsprinzip einer OLED: (I) Injektion der Ladungsträger, (II) Ladungsträger-Bewegung entlang des elektrischen Feldes, (III) Rekombination der Ladungsträger und Exziton-Bildung, (IV) Relaxation des angeregten Moleküls durch Lichtemission. Energieschema entspricht OLED bei eingeschalteter Spannung.^{61,64,76}

1.2.4.2 Ladungstransport durch den Hüpff-Prozess

Die Bewegung der Ladungsträger wird in den organischen Schichten anhand des Hüpff-Prozesses (engl. *hopping process*) beschrieben. Das Hopping-Modell kann als Kaskade von Redox-Reaktionen der leitenden organischen Moleküle untereinander verstanden werden (Abb. 1.2.4.2.1). Bei Anlegen einer Spannung werden an der Kathode durch Injektion von Elektronen (Reduktion) Radikal-Anionen gebildet und an der Anode durch Injektion von Löchern (Oxidation) Radikal-Kationen. Diese Radikal-Ionen tauschen durch Redox-Reaktionen mit identischen Nachbarmolekülen Elektronen aus. Durch das elektrische Feld finden diese Redox-Reaktionen gerichtet entlang des Feldes statt, sodass ein Nettofluss an Ladungsträgern verzeichnet wird. Dementsprechend bewegen sich die Elektronen durch eine Reduktionskaskade zur Anode (**a**), während sich die Löcher durch eine Oxidationskaskade in Richtung der Kathode bewegen (**b**).^{61,64}

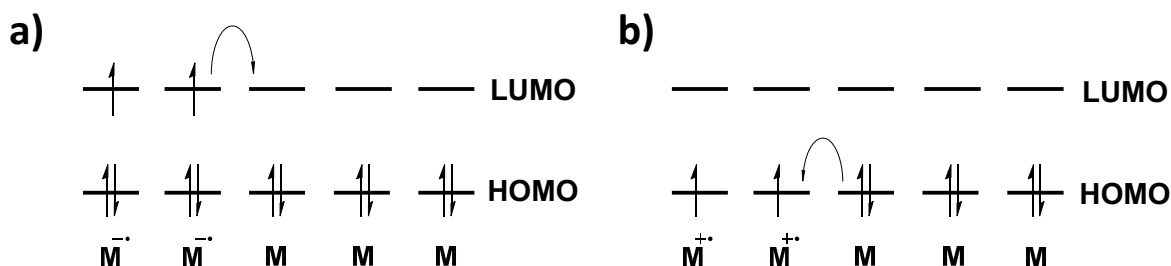


Abb. 1.2.4.2.1: Elektronenleitung **(a)** durch Reduktion, Lochleitung **(b)** durch Oxidation. Das Hopping-Modell beschreibt die Bewegung der Ladungsträger durch Sprünge zwischen identischen Nachbarmolekülen. Die Triebkraft dieses Prozesses ist das elektrische Feld.^{61,64}

Die Geschwindigkeit eines einzelnen Hüpf-Prozesses lässt sich über die Grundgleichung der MARCUS-Theorie berechnen (Gl. 1.2.4.2.1). Die Theorie basiert dabei auf der Annahme, dass ein Elektron zwischen zwei schwach gebundenen Molekülen springen kann. Schwach gebundene Moleküle können auch ein neutrales und ein geladenes Molekül der gleichen Spezies sein.

$$k_{\text{et}} = (H_{\text{AB}})^2 \frac{1}{h\sqrt{4\pi k_{\text{B}}\lambda T}} e^{\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right)}$$

Gleichung 1.2.4.2.1: MARCUS-Gleichung zur Beschreibung der Geschwindigkeit eines Hüpf-Prozesses. ΔG^0 entspricht der freien GIBBS-Enthalpie des Prozesses, λ entspricht der Reorganisationsenergie des Moleküls nach Entfernen eines Elektrons und H_{AB} entspricht dem Transferintegral der beiden Zustände.^{34,54,64}

Dabei entspricht ΔG^0 der freien GIBBS-Enthalpie des Hüpf-Prozesses. Die Reorganisationsenergie λ entspricht der Energie, welche aufgebracht werden muss, um das Molekül nach Entfernen eines Elektrons wieder in die optimale Geometrie zu bringen. H_{AB} beschreibt das Transferintegral zwischen den beiden Molekülen des Austauschs. Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers k_{et} ist also niedrig, wenn λ und ΔG^0 möglichst klein sind, während H_{AB} möglichst groß ist. Findet der Hüpf-Prozess zwischen einem geladenen Molekül und einem neutralen Molekül der identischen Spezies statt, so ist $\Delta G_0 = 0$. In der Regel werden organische Moleküle mit ausgedehnten π -konjugierten Systemen als Leitermaterialien verwendet, sodass selbst in amorphen Filmen eine gute Überlappung zwischen den π -Systemen vorliegt und somit H_{AB} groß ist. Darüber hinaus weisen vor allem Aromaten mit Triarylaminen oder Heteroaromaten sehr rigide Strukturen auf, sodass hier die Reorganisationsenergie λ klein ist.^{34,54,64}

1.2.5 Photophysik für OLEDs und Emmitter

1.2.5.1 Rekombination und Exziton-Bildung

In diesem Abschnitt werden die Elementarprozesse beschrieben, welche in der EML ablaufen (siehe Abb. 1.2.4.1.1, **III** und **IV**). Durch die in Abschnitt 1.1.4.2 beschriebenen Hüpf-Prozesse bewegen sich die Ladungsträger durch die leitenden Schichten und treten in die EML ein. In der EML findet zunächst eine weitere Bewegung entlang des elektrischen Feldes durch Hüpf-Prozesse statt. Dabei nähern sich Elektronen und Loch innerhalb der EML an. Sobald die COULOMB-Anziehung der Ladungsträger einer Energie entspricht, die der thermischen Anregungsenergie des Hüpf-Prozesses entspricht, stehen die beiden Ladungsträger in attraktiven Wechselwirkung (**A**). Ab diesem Moment kann man die beiden in Wechselwirkung stehenden Ladungsträger als Exziton bezeichnen, also einem neutralen Quasiteilchen bestehend aus zwei geladenen Molekülen. Da sich das Loch deutlich schneller durch die Schichten bewegt als das Elektron, befindet es sich zu diesem Zeitpunkt bereits auf einem Emmitter-Molekül. Das Emmitter-Molekül liegt oxidiert bzw. als Radikalkation vor. Eine weitere Annäherung der Ladungsträger erfolgt dementsprechend durch die Bewegung des Elektrons zum oxidierten Emmitter.^{61,64,76}

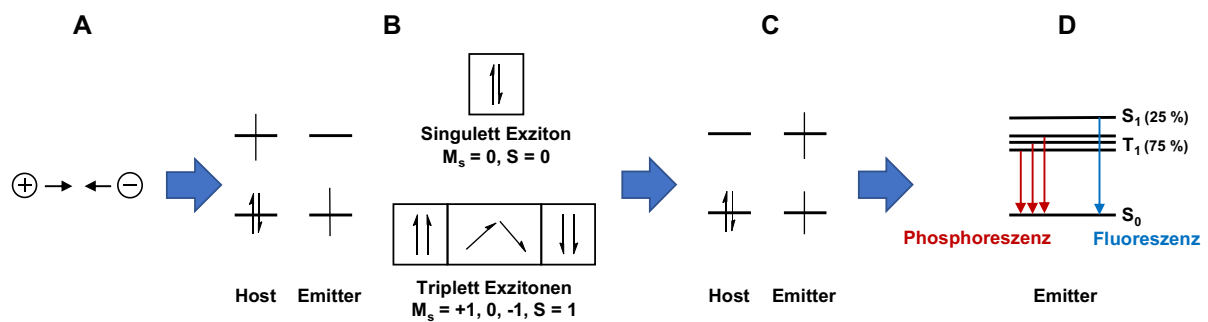


Abb. 1.2.5.1.1: Prozesse der Rekombination von Ladungsträgern: **A)** Annäherung der Ladungsträger aufgrund von attraktiven COULOMB-Wechselwirkungen. **B)** Bildung von Singulett- (25 %) und Triplett-Exzitonen (75 %) anhand der spinstatistischen Verteilung. **C)** Das Elektron wird durch Energie-Transfer-Prozesse auf den Emmitter übertragen und generiert dort angeregte Singulett- (S_1) und Triplett-Zustände (T_1). **D)** Durch Relaxation der S_1 - und T_1 -Zustände in den Grundzustand S_0 kann eine Lichtemission erzeugt werden.^{61,64,76}

Ab dem Moment, wo Elektron und Loch (Elektron-Loch-Paar) in attraktiver Wechselwirkung stehen, müssen auch die Spins der beiden Ladungsträger berücksichtigt werden. Die Injektion eines noch nicht korrelierten Elektronen-Loch-Paares an den Elektroden erfolgt immer als Singulett. Durch den Ladungstransport werden die nicht korrelierten Spins der verschiedenen Paare jedoch vermischt. Da alle Kombinationen der einzelnen Spins mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten entstehen bei der Rekombination 25 % Singulett-Exzitonen und 75 % Triplett-Exzitonen (**B**). Das

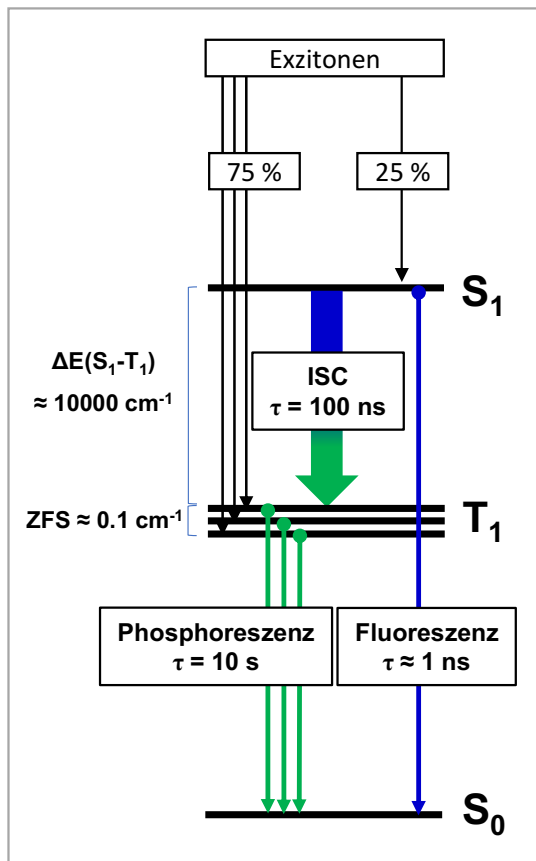
Exziton beschreibt nun ein negativ geladenes Host-Molekül (Elektron) und einen oxidierten, kationischen Emitter (Loch).^{61,64}

Befinden sich die beiden Moleküle in unmittelbarer Nähe zueinander, kann durch verschiedene Energie-Transfer-Mechanismen das Elektron auf den Emitter übertragen werden (**C**). Dabei werden auf dem Emitter höher-angeregte Singulett- (25 %) und Triplett-Zustände (75 %) generiert, welche in den jeweils niedrigsten angeregten Zustand S_1 und T_1 relaxieren. Durch die Relaxation der angeregten Zustände S_1 und T_1 in den Grundzustand S_0 kann eine Lichtemission erzeugt werden (**D**). Die Emission erfolgt dabei je nach Art des verwendeten Emitters aus einem der beiden angeregten Zustände. In den folgenden Kapiteln werden die unterschiedlichen Arten der Emission beschrieben.^{61,64,76}

1.2.5.2 Prompte Fluoreszenz

Bei der Rekombination der Ladungsträger entstehen Exzitonen. Im vorangegangenen Kapitel wurde die spinstatistische Verteilung der Exzitonen mit 25 % Singulett- und 75 % Triplett-Exzitonen beziffert. Nach der Übertragung der Exzitonen auf das Emitter-Molekül und deren Relaxation in die niedrigsten angeregten Zustände, S_1 und T_1 , liegen 25 % der Emitter-Moleküle in einem angeregten Singulett und 75 % in einem angeregten Triplett-Zustand vor.

Die Relaxation der niedrigsten angeregten Zustände in den Grundzustand erzeugt der Regel von KASHA folgend eine Lumineszenz. Bei rein organischen Molekülen wird diese Emission durch einen $\pi\pi^*$ -Übergang erzeugt.⁷⁷ Aufgrund der großen Überlappung der beiden an dem Übergang beteiligten Grenzorbitale weisen organische Moleküle eine große Energielücke zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand auf ($\Delta E(S_1-T_1) \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$). Gleichzeitig zeigen organische Moleküle eine geringe Spin-Bahn-Kopplung auf (SOC, engl. *spin orbit coupling*), was sich auch in einer geringen Nullfeldaufspaltung (ZFS, engl. *zero field splitting*) der Triplett-Subniveaus äußert (ZFS $\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Dies führt zu einer geringen *intersystem crossing*-Rate (ISC) vom S_1 - in den T_1 -Zustand. Die auftretende prompte Fluoreszenz ist mit $\tau_{\text{Prompt}} = 1 \text{ ns}$ deutlich kurzlebiger als ISC in den T_1 -Zustand ($\tau_{\text{ISC}} = 100 \text{ ns}$). Gleichzeitig ist eine Emission durch Phosphoreszenz, also der Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ streng spin-verboden und deshalb sehr langlebig ($\tau_{\text{Phos}} = 10 \text{ s}$). Dadurch werden bei organischen Molekülen die 25 % Singulett-Exzitonen durch eine prompte Fluoreszenz relaxiert, während die 75 % der Triplett-Exzitonen durch schnelle nicht-radiative Prozesse in Form von Wärme verloren gehen. Die maximale interne Quanteneffizienz (IQE) ist bei Fluoreszenz-Emittern somit auf 25 % limitiert.



Fluoreszenz-Emitter

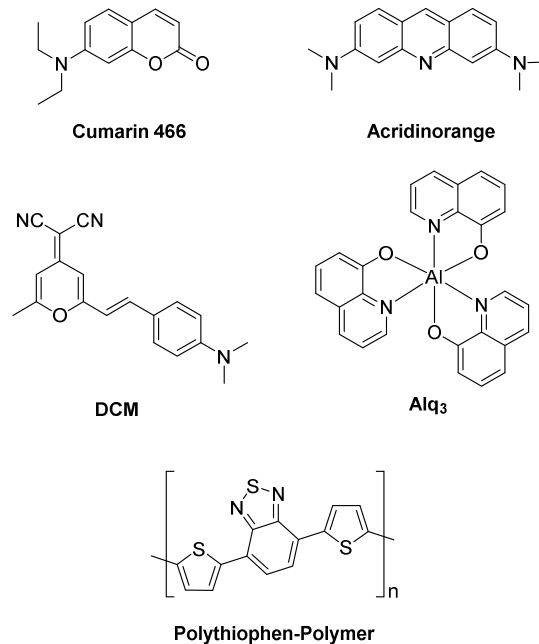


Abb. 1.2.5.2.1: Photophysikalische Prozesse eines reinen Fluoreszenz-Emitters. ISC beschreibt das *intersystem crossing* und ZFS die Nullfeldaufspaltung der Triplett-Subniveaus (links). Einige Beispiele für verwendete Fluoreszenz-Emitter (rechts).⁷⁸⁻⁸⁰

In Abbildung 1.2.5.2.1 sind auf der rechten Seite einige Vertreter von verwendeten Fluoreszenz-Emittern dargestellt. Dabei ist besonders Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III) (Alq₃) eines der am häufigsten verwendeten Materialien. Als Emitter in der ersten OLED von TANG und VAN SLYKE hat es sich in den vergangenen Jahren als effizienter und kostengünstiger Elektronenleiter erwiesen. Alq₃ zeigt eine Fluoreszenz im grünen Bereich des Lichts mit einem Emissionsmaximum λ_{max} bei 525 nm. Neben den bereits erwähnten guten elektronenleitenden Eigenschaften zeigt Alq₃ eine IQE bis zu 25 %. Darüber hinaus lässt sich durch Einführen von elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen eine effektive Verschiebung der Emission-Wellenlänge erreichen. Es lassen sich Emissionen vom blauen bis in den roten Bereich einstellen ($\lambda_{\text{max}} = 475 - 625 \text{ nm}$).^{12,78}

Rein organische Fluoreszenz-Emitter wie Cumarin 466 oder DCM (Abb. 1.2.5.2.1) finden Anwendung als Laser-Farbstoffe. Cumarin 466 weist dabei eine blaue Emission mit einem Maximum λ_{max} bei 460 nm und DCM eine rote Emission mit einem Maximum λ_{max} bei 625 nm auf. Die Laser-Farbstoffe der Cumarine umfassen dabei mehrere Dutzend unterschiedlicher Emitter im grünen bis blauen Bereich des Lichts. Weitere Vertreter rein organischer Emitter bzw. Laserfarbstoffe sind Acridine, Phthalocyanine, Xanthene sowie Rhodamine oder Oxazine wie Nilblau.^{79,80}

1.2.5.3 Phosphoreszenz und *Triplet Harvesting*

Deutlich gesteigerte Quantenausbeuten zeigen metallorganische Emmitter mit 5d-Metallen wie beispielsweise Re, Os, Ir und Pt. Durch den Prozess des *triplet harvesting* sind diese Emmitter in der Lage nicht nur die S_1 - sondern auch die T_1 -Exzitonen zur Emission von Licht zu nutzen. Der wohl prominenteste Vertreter dieser Phosphoreszenz-Emitter ist *fac*-Ir(ppy)₃. In Abbildung 1.2.5.3.1 sind die photophysikalischen Prozesse des *fac*-Ir(ppy)₃ schematisch dargestellt.^{61,81,82}

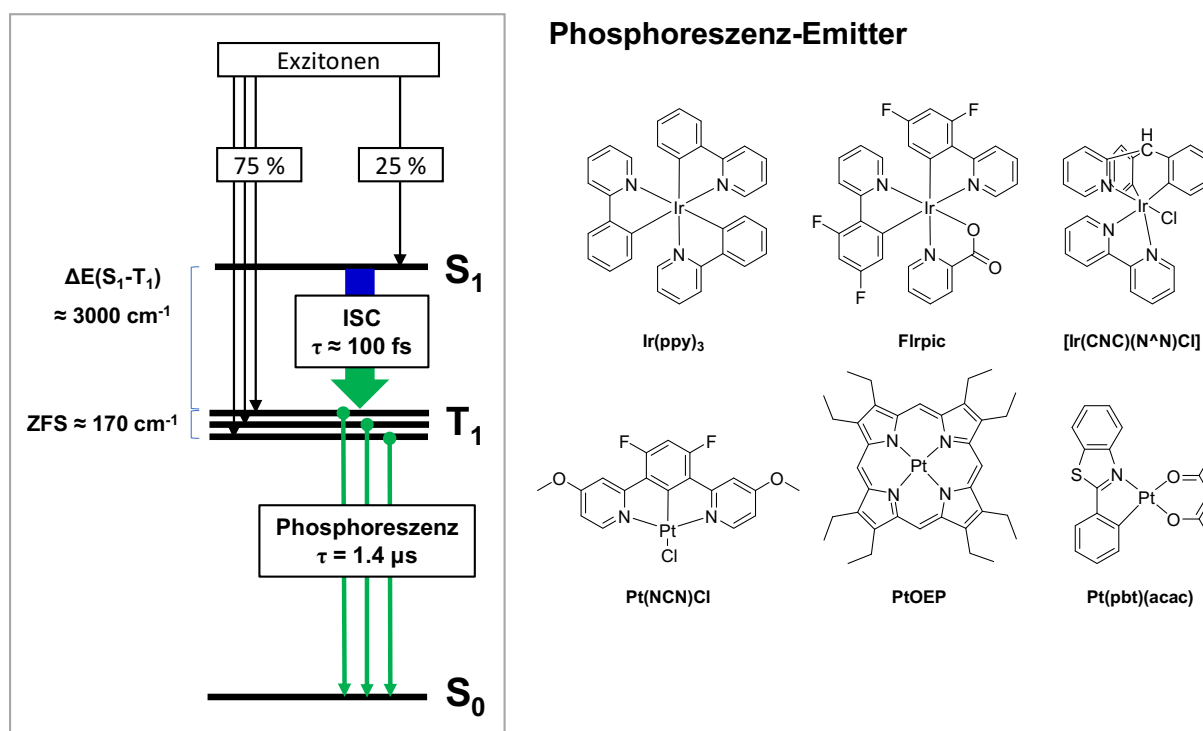


Abb. 1.2.5.3.1: Photophysikalische Prozesse des *fac*-Ir(ppy)₃ als Vertreter von Phosphoreszenz-Emittern. ISC beschreibt das *intersystem crossing* und ZFS die Nullfeldaufspaltung der Triplett-Subniveaus (links). Einige Beispiele für hocheffiziente Phosphoreszenz-Emitter.^{15,61,81–85}

Auch in diesem Fall führt die Rekombination eines Elektronen-Loch-Paares zur Bildung von Singulett- (25 %) und Triplett-Exzitonen (75 %), welche übertragen auf das Emmitter-Molekül und relaxiert in die niedrigsten angeregten Zustände S_1 und T_1 einen angeregten Emmitter erzeugen.^{61,81,82} Bei *fac*-Ir(ppy)₃ führt die Beteiligung der Metall-*d*-Orbitale an den beteiligten Grenzorbitale zu einer besseren räumlichen Trennung der im angeregten Zustand vorliegenden ungepaarten Elektronen. Hierdurch verringert sich der Abstand zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand signifikant und liegt bei Werten von $\Delta E(S_1-T_1) \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$. Zum Vergleich: der Wert von reinorganischen Emittern liegt bei $\Delta E(S_1-T_1) \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$. Gleichzeitig führt die hohe SOC des Ir-Atoms zu einer effektiven Vermischung des S_1 - und T_1 -Zustands. Hierdurch erhält der T_1 -Zustand „Singulett-Charakter“, weshalb das ISC weniger verboten ist. Dies äußert sich in deutlich

schnellerem ISC und somit signifikant erhöhten ISC-Raten. Für *fac*-Ir(ppy)₃ werden Lebensdauern des ISC von bis zu $\tau_{\text{ISC}} < 100$ fs gemessen. Auch hier zum Vergleich: Die Lebensdauer des ISC liegt bei organischen Molekülen bei $\tau_{\text{ISC}} \approx 100$ ns – eine Verlangsamung um sechs Größenordnungen! Die durch das Ir-Atom induzierte SOC macht sich auch bei der Nullfeldaufspaltung (ZFS) deutlich bemerkbar. So liegt die ZFS bei *fac*-Ir(ppy)₃ bei bis zu 170 cm⁻¹. Da das ISC vom S₁- in den T₁-Zustand deutlich schneller ist ($\tau_{\text{ISC}} < 100$ fs) als die prompte Fluoreszenz ($\tau_{\text{prompt}} \approx 1$ ns), werden die angeregten S₁-Zustände in die energetisch günstigeren T₁-Zustand überführt. Die hohe SOC des Ir-Atoms führt gleichzeitig dazu, dass der Übergang vom T₁- in den S₀-Zustand nicht mehr verboten ist. Daraus resultiert eine kurzlebige Phosphoreszenz, wie z.B. $\tau_{\text{Phos}} = 1.4$ μ s für *fac*-Ir(ppy)₃. Durch Überführen der 25 % S₁-Zustände in den T₁-Zustand und die schnelle Phosphoreszenz können im Fall von *fac*-Ir(ppy)₃ bis zu 96 % der angeregten Zustände durch Emission relaxiert werden (IQE = 96 %).^{61,81,82,86}

Besonders *fac*-Ir(ppy)₃ wurde in den vergangenen Jahren eingehend untersucht und stellt einen der am häufigsten verwendeten sogenannten Triplett-Emitter dar. Die einfache Einstellung der Emissionsfarbe macht Emitter-Materialien auf Ir-Basis interessant. So konnte durch Rechnungen gezeigt werden, dass der für die Emission verantwortliche Übergang ein metallvermittelter ILCT bzw. LC (engl. *intra-ligand charge transfer; ligand centered*) ist. Der Übergang erfolgt beispielsweise bei Ir(ppy)₃ von dem elektronenreichen Phenyl-Teil auf den elektronenarmen Pyridin-Teil des Phenylpyridin-Liganden.⁸⁷ Analog zu Alq₃ lässt sich somit durch Einführen von elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen an einen der beiden Ringe eine Einstellung der Emissions-Wellenlänge erreichen. So wurden durch unterschiedliche Substituenten an den Liganden oder kompletten Ligandensubstitutionen mannigfaltige Ir-Emitter geschaffen.^{61,81–83,86,88} FIrpic (blaue Emission)^{88,89}, [Ir(CNC)(N[^]N)Cl] (rote Emission)⁸⁵ stellen nur zwei der unzähligen Beispiele für Ir-Emitter dar (siehe Abb. 1.2.5.3.1).

Aber auch Emitter auf Pt-Basis wurden eingehend untersucht. Im Jahr 1998 zeigten bspw. BALDO *et al.* anhand des PtOEP, ein Pt(II)-Porphyrin-Komplex, dass metallorganische Verbindungen mit 5d-Metallen eine deutlich gesteigerte Effizienz ermöglichen.¹⁵ Pt(II) besitzt eine d⁸-Elektronenkonfiguration und bildet dementsprechend quadratisch planare Komplexe, wie z.B. Pt(pbt)(acac) (Abb. 1.2.5.3).^{61,81–83} Jedoch scheinen die freien axialen Koordinationsstellen nicht-radiative Prozesse bei Anregung des Moleküls zu fördern. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren vorrangig rigide Komplexe mit tridentaten und tetradentaten Liganden, wie z.B. [Pt(NCN)Cl] untersucht.^{83,84,86,90,91} Durch das starre Ligandengerüst können strukturelle Verzerrung bei Anregung des Moleküls effektiv unterbunden werden, was die Effizienz deutlich erhöht.^{83,86,90,91}

Neben Pt(II) wurde aber auch für Os(II)-Komplexe, Re(I)-Komplexe sowie für Ru(III)-Komplexe gezeigt, dass effiziente Emission durch *triplet harvesting* auftritt.⁹²⁻⁹⁷

1.2.5.4 Thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) und *Singlet Harvesting*

Die Entdeckung, dass auch Verbindungen mit schwacher SOC eine effiziente Lumineszenz zeigen können, leitete im Jahr 2011 die Zeit der TADF-Emitter-Materialien ein. Die erste Entdeckung von thermisch-aktivierter verzögerter Fluoreszenz geht zurück auf das Jahr 1961. Damals beobachteten PARKER und HATCHARD eine temperaturabhängige verzögerte Fluoreszenz an einem Eosin-Farbstoff.⁹⁸ Das erste metallenthaltende TADF-Material war ein Cu(I)-Komplex, den BLASSE *et al.* in 1980 beschreiben.¹⁸ Im Jahr 2011 formulierte YERSIN einen photophysikalischen Mechanismus, basierend auf TADF, welcher auch Emittern mit schwacher SOC eine Nutzung, sowohl von S_1 - als auch von T_1 -Exzitonen ermöglicht: *singlet harvesting*. Der Mechanismus umfasst dabei, in Analogie zu dem *triplet harvesting* eine Konvertierung der T_1 -Zustände in S_1 -Zustände. Diese relaxieren dann durch Fluoreszenz in den Grundzustand S_0 .^{20,22,31}

Eine maßgebliche Voraussetzung für das Auftreten von TADF ist eine geringe Energielücke zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand ($\Delta E(S_1-T_1)$). Damit ein thermisch aktiviertes ISC bei Raumtemperatur ablaufen kann, darf die Energielücke maximal so groß sein wie die thermische Energie bei Raumtemperatur. Es gilt also $\Delta E(S_1-T_1) \leq k_B T$. Dies ist in der Regel der Fall, wenn $\Delta E(S_1-T_1) \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E(S_1-T_1)$ wird dabei maßgeblich durch die Austausch-Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen im angeregten Zustand bestimmt. Diese sind stark abhängig von der Überlappung und Größe der beteiligten Grenzorbitale HOMO und LUMO. Dementsprechend ist $\Delta E(S_1-T_1)$ klein, wenn die am Übergang beteiligten Grenzorbitale HOMO und LUMO räumlich gut getrennt voneinander vorliegen. Dies wird beispielsweise bei einigen Cu(I)-Komplexen oder auch bei rein organischen Verbindungen mit stark verdrehten π -Systemen oder vollständig unterbrochener Konjugation beobachtet.^{76,81,99}

Der Mechanismus des *singlet harvesting* wird am Beispiel eines imaginären Cu(I)-Emitters erklärt. Den Ausgangspunkt stellt schon wie in Kapitel 1.2.5.1 und 1.2.5.2 die Rekombination des Elektronen-Loch-Paares dar. Nach der Übertragung des Exzitons auf den Emitter und Relaxation der angeregten Zustände in den niedrigsten angeregten Zustand, liegen wie gehabt 25 % S_1 - und 75 % T_1 -Zustände vor (KASHA-Regel).⁷⁷ Durch den hohen MLCT-Charakter der angeregten

Zustände, ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung klein (ca. 800 cm^{-1}). Durch das thermisch angeregte ISC werden die T_1 -Zustände in S_1 -Zustände konvertiert. Gleichzeitig findet auch ein ISC vom S_1 in den T_1 -Zustand statt. Das Besetzungsverhältnis ist dabei durch die BOLTZMANN-Verteilung gegeben.^{22,81} Das thermische Gleichgewicht zwischen den beiden angeregten Zuständen verschiebt sich je nach Temperatur. Bei 77 K liegt das Gleichgewicht auf der Seite des T_1 -Zustands, weshalb eine Emission durch Phosphoreszenz beobachtet wird. Aufgrund der geringen SOC ist diese bei Cu(I)-Komplexen jedoch sehr langlebig ($\tau_{\text{Phos}} > 100 \mu\text{s}$).^{76,81,99}

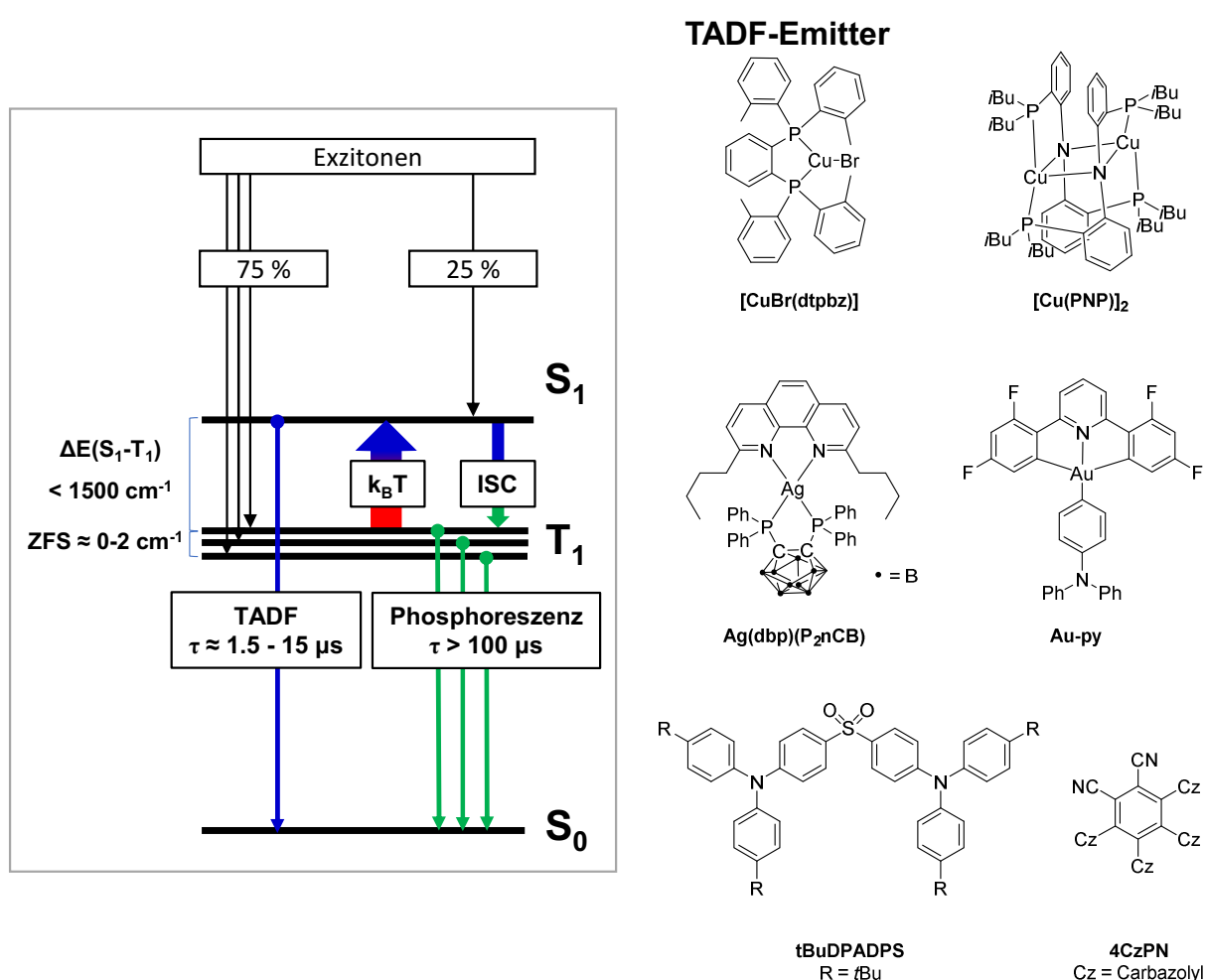


Abb. 1.2.5.4.1: Photophysikalische Prozesse eines Cu(I)-Emitters als Vertreter von TADF-Emittern. ISC beschreibt das *intersystem crossing* und ZFS die Nullfeldaufspaltung der Triplett-Subniveaus (links). Einige Beispiele für hocheffiziente TADF-Emitter.^{37,41,42,76,81,99–102}

Wird die Temperatur erhöht, verschiebt sich das Gleichgewicht in den S_1 -Zustand. Da die Fluoreszenz vom S_1 - in den S_0 -Zustand spin-erlaubt ist wird eine bevorzugte kurzlebige Fluoreszenz beobachtet ($\tau_{\text{Prompt}} < 200 \text{ ns}$). Gleichzeitig ist die Phosphoreszenz aus dem T_1 -Zustand immer noch spin-verboten und deshalb sehr langlebig ($\tau_{\text{Phos}} > 100 \mu\text{s}$). Um nun das Besetzungsgleichgewicht der beiden angeregten Zustände T_1 und S_1 aufrecht zu erhalten, wird der

S₁-Zustand durch ISC aus dem T₁-Zustand immer wieder neu besetzt. Bei Raumtemperatur erfolgt die Emission nur noch aus dem S₁-Zustand, welcher durch ISC aus dem T₁-Zustand immer wieder neu besetzt wird. So werden alle angeregten Zustände nach und nach auf dem S₁-Zustand gesammelt (*singlet harvesting*) und durch Fluoreszenz relaxiert. Dieser Prozess ermöglicht Photolumineszenz-Quantenausbeuten Φ_{PL} bis zu 100 %.^{19,22,31,33,76,81,103}

Bereits seit 1980 ist bekannt, dass Cu(I)-Komplexe eine Lumineszenz zeigen können. Jedoch wurden Cu(I)-Komplexe erst seit 2007 eingehender auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hinsichtlich einer OLED-Anwendung untersucht. Seitdem sind vielfältige Konzepte zur Generierung von effizienten Cu(I)-Komplexen verfolgt worden. Besonders durchgesetzt haben sich dinukleare oder clusterartige Cu(I)-Halogenid-Komplexe und kationische Komplexe mit zwei bidentaten Liganden. Aber auch andere Konzepte zeigen hohes Potential für eine Anwendung als OLED-Emitter. Auch die in dieser Arbeit untersuchten Liganden stellen Vertreter von Cu(I)-Emittlern dar, welche hinsichtlich einer OLED-Anwendung weitestgehend unerforscht sind, jedoch ein enormes Potential aufweisen.

Darüber hinaus ist der Fokus in den letzten Jahren auch auf Komplexe der anderen Münzmetalle Silber und Gold gefallen. So zeigten Osawa *et al.* erstmals im Jahr 2013, dass sich auch mit Ag(I) effiziente TADF-Emitter darstellen lassen.¹⁰⁴ Im Jahr 2017 konnten OSAWA *et al.* durch Übertragung ihres Konzepts von trigonal-planaren Cu(I)-Halogenid-Komplexen auf Ag(I)-Halogenide TADF-Emitter mit Quantenausbeuten Φ_{PL} von bis zu 98 % generieren. Ebenfalls 2017 konnte die Arbeitsgruppe um YERSIN eine Serie von hoch-effizienten, neutralen Ag(I)-Komplexen herstellen. Dabei dienten Phenanthrolin-Liganden und Bisphosphin-Liganden mit *n*-Carboran-Rückgrat als Liganden. Diese Komplexe zeigten die kürzeste TADF-Lebensdauer mit $\tau_{\text{TADF}} = 1.4 \mu\text{s}$, welche für TADF-Emitter bis dato gemessen wurde.^{103,105} Ag(I) zeigt im Vergleich zu Cu(I) ein deutlich gesenktes Oxidationspotential, weshalb Ag(I) als inerte angesehen wird. Jedoch hat das niedrige Oxidationspotential auch Einfluss auf die Emissionseigenschaften. Die Übergänge, durch die eine Emission erzeugt wird, sind bei Ag(I)-Komplexen in der Regel keine MLCT-Übergänge. Aufgrund des geringen Oxidationspotentials werden Übergänge durch LLCT oder ILCT mit geringer Beteiligung des Ag(I) beobachtet.^{103,105,106} Gleichzeitig beobachtet man für Ag(I)-Komplexe auch lichtinduzierte Disproportionierung, was diese Komplexe eher ungeeignet für eine Anwendung in OLEDs macht.¹⁰⁶ Darüber hinaus stellt die schlechte Löslichkeit von Ag(I)-Komplexen ein großes Problem hinsichtlich ihrer Verarbeitung dar.¹⁰⁶

Auch die Nutzung von Gold als Zentralmetall für TADF-Emitter-Materialien hat in den letzten Jahren stark an Interesse gewonnen. Dabei wurden mittlerweile effiziente Emitter mit Au(I) und Au(III) als Zentralion eingeführt. Aufgrund der hohen SOC von Gold können sowohl TADF als auch Phosphoreszenz effizient genutzt werden.

Auch für Au(I)-TADF-Emitter leisteten OSAWA *et al.* im Jahr 2013 die Pionierarbeit. Durch die Übertragung des Konzeptes der Metallkomplexe mit einem Bisphosphin-Liganden und einem Diphenylphosphanylthiolat-Liganden von Ag(I) auf Au(I) erzeugten sie den ersten Au(I)-TADF-Emitter.¹⁰⁴

Aber auch Au(III)-Emitter mit TADF konnten erfolgreich hergestellt und untersucht werden. So führten CHE *et al.* im Jahr 2017 eine Serie von Au(III)-Komplexen mit Pincer-Liganden und TADF-Emission ein. Die Materialien zeigten dabei Quantenausbeuten Φ_{PL} von bis zu 84 % in einer PMMA-Matrix.¹⁰¹

Seit dem Jahr 2012 ist bekannt, dass auch rein-organische Materialien TADF zeigen können. Durch die Pionierarbeiten von ADACHI *et al.* konnten verschiedenste Konzepte für organische Emitter-Materialien eingeführt werden.^{42,107–110} Durch die rationale Kombination von Donor-Funktionen wie Diphenylamin- oder Carbazolyl-Gruppen mit Akzeptoren wie Sulfon-Gruppen, Triarylboranen oder elektronenarmen Cyanoarylen und N-Heterocyclen konnte eine Vielzahl an unterschiedlichen organischen TADF-Emittern für das gesamte sichtbare Spektrum des Lichts generiert werden.¹¹¹

Organische TADF-Emitter werden durch Kombination mit reinen Fluoreszenz-Emittern als die OLED-Emitter-Materialien der 4. Generation beschrieben. Die Kombination der beiden Emissionen in einem Prozess wird als *Hyperfluorescence* bezeichnet und soll die Effizienz und Farbreinheit von OLEDs in Zukunft signifikant verbessern.^{43,44,46,47}

1.2.5.5 Quenching-Prozesse in OLEDs

Ein Quenching-Prozess beschreibt in der Regel eine Löschung der Lumineszenz durch einen nicht-radiativen Energietransfer. Dieser kann intramolekular oder zwischen einem angeregten Zustand und einem quenchenden Molekül oder einem Molekül mit einem zugänglichen angeregten Zustand erfolgen.⁶⁰

Die **Triplett-Triplett-Annihilation** (TTA) ist ein Quenching-Prozess, der häufig bei Triplett-Emittern beobachtet wird. Dabei rekombinieren zwei angeregte Triplett-Zustände T_1 in einem bimolekularen Prozess unter Bildung eines angeregten Singulett-Zustands S_1 und eines Grundzustands S_0 .^{61,89} Die Elektronenübertragung verläuft nach einem DEXTER-Prozess.¹¹² Aufgrund der TTA werden Triplett-Emitter nur in geringen Konzentrationen in Host-Materialien eingebracht. Bei steigender Konzentration der Triplett-Emitter nimmt im Betrieb der OLED auch das Quenching durch TTA zu.^{61,82,89}

Tatsächlich kann TTA aber zu einer Effizienzsteigerung bei reinen Fluoreszenz-Emittern führen.¹¹³

Auch **intramolekulares Quenching** wird häufig bei Triplett-Emittern beobachtet. Dabei handelt es sich um einen intramolekularen Relaxationsmechanismus, der über leere metallzentrierte Orbitale abläuft. Durch thermische Energie erfolgt eine Anregung in leere metallzentrierte Zustände, welche durch eine Wechselwirkung mit dem Grundzustand S_0 eine schnelle nicht-radiative Relaxation ermöglichen. Die Relaxation kann dabei auch über Kopplung des angeregten Zustands mit Schwingungs- und Rotationsmoden des Grundzustands erfolgen. Vermieden werden kann dies durch das Versteifen der Moleküle, etwa durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden.^{114,115} Dieser Prozess wird bei Emittern mit Metallen ohne geschlossene d -Schale, wie Iridium, Platin, Rhodium, Osmium und Ruthenium beobachtet.^{116–119} Bei Komplexen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration tritt dieser Prozess nicht auf.¹²⁰

1.2.5.6 Photophysikalische Kenngrößen für OLEDs und Emitter

Für die Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften und Effizienzen von Emittern und OLEDs gibt es spezielle Kenngrößen, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die Effizienz einer OLED wird in der Regel durch die Quanteneffizienz η beschrieben. Dabei ist es nötig, die Quanteneffizienz η in eine interne Quanteneffizienz η_{int} (IQE) und in eine externe Quanteneffizienz η_{ext} (EQE) zu differenzieren. Die IQE beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Photon durch ein Exziton in der emittierenden Schicht gebildet wird. Die EQE beschreibt die Auskopplungswahrscheinlichkeit des generierten Photons aus der OLED.

Der Fokus der Diskussion soll zunächst auf der internen Quanteneffizienz liegen. Die Gleichung 1.2.5.6.1 beschreibt die Herleitung der internen Quanteneffizienz η_{int} :

$$\eta_{\text{int}} = \beta \cdot \Phi_{\text{PL}} \cdot \gamma$$

Gleichung 1.2.5.6.1: Formel zur Berechnung der internen Quanteneffizienz η_{int} einer OLED. Dabei beschreibt β den Anteil der spin-statistisch verteilten Exzitonen, welche durch den Emitter für die Emission von Licht genutzt werden können, γ beschreibt das Verhältnis von injizierten Ladungsträgern zu Exzitonen und Φ_{PL} beschreibt die Photolumineszenz-Quantenausbeute des verwendeten Emitters.

Der spin-statistische Faktor β wird durch die Klasse des genutzten Emitter-Materials bestimmt. So besitzen reine Fluoreszenz-Emitter einen Wert $\beta = 0.25$, da sie nur die 25 % Singulett-Exzitonen nutzen können. Phosphoreszenz- und TADF-Emitter besitzen dagegen den Wert $\beta = 1.00$, da sie alle Exzitonen nutzen.^{15,61,99,121}

Der zweite Beitrag zur IQE η_{int} erfolgt durch die Photolumineszenz-Quantenausbeute Φ_{PL} des genutzten Emitter-Materials. Diese Größe beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein absorbiertes Photon zur Erzeugung bzw. Emission eines Photons führt. Sie stellt somit das Verhältnis zwischen emittierten und absorbierten Photonen dar. Beschrieben wird sie durch das Verhältnis der radiativen Rate zur Summe der radiativen und nicht-radiativen Raten eines Emitters (Gleichung 1.2.5.6.2). In aktuellen OLEDs erfolgt die Verwendung von Phosphoreszenz-Emittern, welche durch *triplet harvesting* Quantenausbeuten Φ_{PL} von 100 % erreichen.^{25,33,61,89,96,99} Aber auch TADF-Emitter auf Cu(I)-Basis sind interessant in diesem Zusammenhang, denn auch hier wurden, wie bereits beschrieben, Quantenausbeuten Φ_{PL} von bis zu 99 % beobachtet.^{21,22,34,37,100,103,122}

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} = \tau \cdot k_r$$

Gleichung 1.2.5.6.2: Formel zur Berechnung der Photolumineszenz-Quantenausbeute Φ_{PL} eines Emitters. Dabei steht k_r für die radiativen Raten, k_{nr} für die nicht-radiativen Raten und τ für die Emissions-Lebensdauer.

Der letzte Ausdruck in Gleichung 1.2.5.6.1 stellt den Ladungsgleichgewichts-Faktor γ in der emittierenden Schicht dar. Er beschreibt das Verhältnis der Elektronen und Löcher, welche durch Rekombination der Exzitonen erzeugt werden. Ist der Faktor kleiner als eins, so liegt einer der beiden Ladungsträger im Überschuss in der EML vor und wird nicht durch Rekombination zu Exzitonen umgesetzt. Dieser Überschuss kann nicht für die Erzeugung von Licht genutzt werden. Durch rationales Design und sorgsames Einstellen der leitenden Schichten können bereits heute OLEDs mit $\gamma = 1$ hergestellt werden.¹²¹

Gleichzeitig stellt der Ladungsgleichgewichts-Faktor γ die einzige Größe in Gleichung 1.2.5.6.2 dar, welche nicht durch das verwendete Emitter-Material vorgegeben wird.

Die externe Quanteneffizienz η_{ext} beinhaltet neben der internen Quanteneffizienz η_{int} noch die Auskopplungseffizienz χ_{out} der generierten Photonen. Die EQE wird über Gleichung 1.2.5.6.3 berechnet.

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \cdot \chi_{\text{out}}$$

Gleichung 1.2.5.6.3: Formel zur Berechnung der externen Quanteneffizienz η_{ext} eines OLEDs. Dabei repräsentiert η_{int} die interne Quanteneffizienz und χ_{out} die Auskopplungseffizienz der Photonen aus der OLED.

Während moderne OLEDs interne Quanteneffizienzen von bis zu 1 ermöglichen, weisen die externen Quanteneffizienzen lediglich Werte um $\eta_{\text{ext}} \approx 0.2$ auf. Dies ist im Wesentlichen auf zwei Faktoren zurückzuführen:

- 1.) Die verwendeten organischen Schichten und besonders das Substrat weisen typischerweise Brechungsindizes von $n \geq 1.5$ auf. Dadurch finden an den Oberflächen der einzelnen organischen Schichten und besonders an der Grenze zwischen dem Substrat und der Luftatmosphäre Totalreflektionen des Lichts statt. Dies führt dazu, dass die Photonen in den OLEDs gefangen werden. Eine Möglichkeit die Reflektionen an den Grenzflächen zu minimieren ist die Verwendung von Linsen oder Sphären.^{123,124}
- 2.) Da davon ausgegangen wird, dass es sich bei dem emittierenden Molekül um einen strahlenden Dipol handelt, ist eine Kopplung zwischen Emitter und Metallkathode möglich. Als Folge davon können durch die ausgestrahlten Photonen des Emitters elektronische Schwingungen in der Metalloberfläche auftreten, sogenannte Oberflächen-Plasmonen. Durch einen größeren Abstand zwischen Emitter und Kathode kann dieser Effekt jedoch verringert werden.^{81,125,126} Abbildung 1.2.5.6.1 bildet die beiden beschriebenen Faktoren ab und zeigt was mit den unterschiedlichen Anteilen des vom Emitter generierten Lichts geschieht.

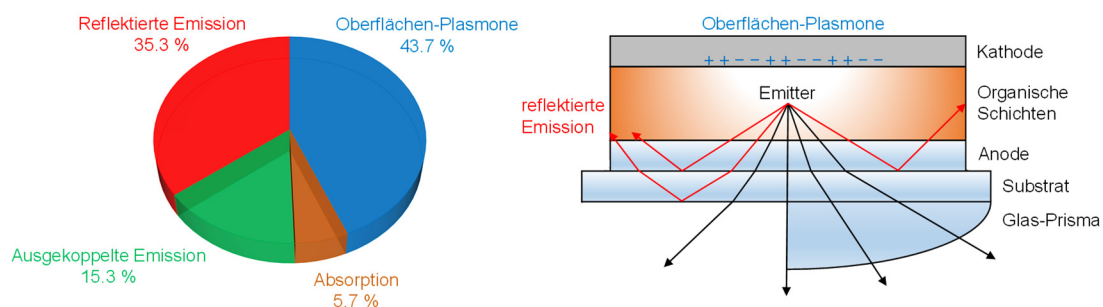


Abb. 1.2.5.6.1: Anteilige Wechselwirkung des emittierten Lichts mit der OLED und Auskopplung für eine standardisierte OLED mit Alq₃ als Emitter (links). Schematische Darstellung der Reflektionen sowie Erzeugung der Oberflächen-Plasmonen durch das emittierte Licht (rechts).¹²⁶

1.3 Motivation und Aufgabenstellung

Der Beleuchtungsmarkt ist im Umbruch. Nicht zuletzt seit dem Inkrafttreten der Ökodesign-Richtlinie 2005/32/EG, welche das Ende der klassischen Glühbirne einleitete, hat sich die Beleuchtungstechnik stark gewandelt.³ Seinen Anfang nahm dies 1994 mit der Realisierung einer blauen Licht-emittierenden Diode (LED) auf GaN-Basis, welche erstmalig die Gelegenheit eröffnete, Weißlicht-LEDs aus Halbleitern zu generieren.⁹ Schon zuvor waren kommerziell erhältliche grüne und rote LEDs für Beleuchtungselemente oder Schilder verwendet worden. Durch die Kombination von roten und grünen mit blauen LED-Elementen ließen sich nun Weißlicht-LEDs (WLED) herstellen. Diese WLED haben die Beleuchtungstechnik gewandelt und das Zeitalter des *Solid-State Lighting* (Beleuchtung durch Festkörper/Halbleiter) eingeleitet. So finden LEDs heute Anwendung in der Innen- und Außenbeleuchtung von Gebäuden, Verkehrssignalbeleuchtung und Fahrzeugen. Aber auch die einzelnen RGB-Elemente haben einen Siegeszug im Bereich der Bildschirm-Technik angetreten und bis heute Systeme wie Röhrenfernseher oder Plasma-TVs effektiv verdrängt. Besonders Eigenschaften wie hohe Effizienz, Robustheit, Lebensdauer, Farbwiedergabeindex und Verlässlichkeit machen LEDs zu einem hervorragenden Ersatz traditioneller Beleuchtungsquellen.¹²⁷ Jedoch weisen LEDs aufgrund ihrer Bauweise auch Grenzen auf, die sie für großflächige Anwendungen unattraktiv machen. So handelt es sich bei LEDs um Punktlichtquellen.

Hier haben organische Leuchtdioden (OLED) in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. OLEDs sind dünn, leicht und können durch Aufbringen auf große Flächen einheitlich leuchtende, großflächige Elemente darstellen. Darüber hinaus besteht, aufgrund des dünnschichtigen Aufbaus die Möglichkeit Beleuchtungselemente in Gläser oder Kunststofffolien einzubetten und somit flexible Beleuchtungselemente zu generieren. Neben der Beleuchtungstechnik haben sich OLEDs besonders im Bereich der Display-Technik bewährt. Heutzutage ist die Herstellung von Displays der Hauptmarkt für OLEDs. Hierbei bieten OLEDs besondere Vorteile, wie einen geringen Energieverbrauch, einen hohen Kontrast und hohe Auflösungen.

Die Entwicklung der ersten OLED und deren Leuchtstoffe bzw. Emitter-Materialien begann bereits 1987.¹² Eine stetige Weiterentwicklung der Luminophore von fluoreszierenden Molekülen wie Alq₃^{12,128} über polymere Emitter-Materialien wie Polyphenylenvinyl (PPV) in Polymer-OLED (PLED)¹³ führte bis hin zu hoch-effizienten Phosphoreszenz-Emittern wie dem Tris(phenylpyridyl)iridium(III) (Irppy₃).^{14,87,88}

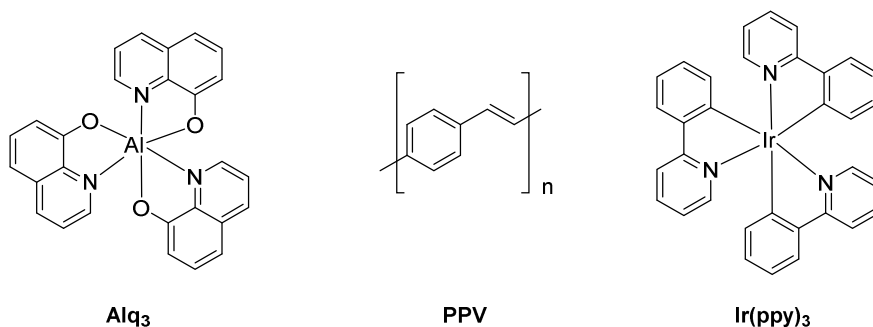


Abb. 1.3.1: Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III) (**Alq₃**), Polyphenylenvinylen (**PPV**) und Tris(2-phenylpyridyl)iridium(III) (**Ir(ppy)₃**).^{12–14,81,88}

Heutzutage werden beinahe alle Anwendungen von OLEDs mit Phosphoreszenz-Emitter-Materialien auf Iridium-, Platin- oder Ruthenium-Basis bedient. Verbindungen dieser Materialien können durch den Prozess des *triplet harvesting* interne Quanteneffizienzen von IQE = 100 % erreichen.

Gleichzeitig findet sich in der geringen natürlichen Häufigkeit dieser Materialien (Iridium 0.0003 ppm; Platin 0.003 ppm) der gravierendste Nachteil.^{129,130} So stellt beispielsweise Iridium neben Rhodium, Rhenium und Osmium eines der rarsten Elemente in der Erdkruste dar.^{129,130}

Genaue Quantitäten der Vorkommen in der Erdkruste sind nicht bekannt. Die Gewinnung von Iridium wird im Rahmen der Verhüttung von Nickel, als Beiprodukt, sowie durch den Abbau der beiden Erze Osmiridium und Iridosmium erreicht.^{130,129} In beiden Fällen, wird Iridium nur in relativ geringen Mengen erhalten, entsprechend hoch ist der Aufwand für die Bereitstellung großer Mengen und dementsprechend der Preis.

Auf der anderen Seite stellen OLED-Flächen die Beleuchtungselemente der Zukunft dar. So sollen neben Zimmerdecken auch ganze Fassaden und Fensterfronten mit großflächigen OLEDs versehen werden.^{131,132} Auch als „intelligente Verpackung“ sind OLED-Etiketten für bspw. Flaschen und Dosen bereits in Anwendung.¹³³

Auch wenn nur geringe Mengen der jeweiligen Metallverbindungen für die OLED-Herstellung benötigt werden, ist die Anwendung unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit aufgrund der geringen Vorkommen und des hohen Preises fragwürdig.

Ein weiterer Nachteil findet sich bei der Herstellung der OLEDs. Gängige Verfahren nutzen Niederdruck-Verdampfungsverfahren (10^{-5} mbar oder niedriger) zur Herstellung großflächiger Elemente. Dies ist nicht nur hinsichtlich der Materialien, sondern auch aufgrund der Energie und des Zeit- bzw. des technischen Aufwands ungünstig.^{34,54,122} Darüber hinaus werden bei diesen Verfahren nicht nur die Substrate bedampft. Eine Abscheidung der Materialien findet in der

gesamten Prozessierungs-Kammer statt, wodurch der größte Anteil der eingesetzten Materialien verloren geht.⁵⁴

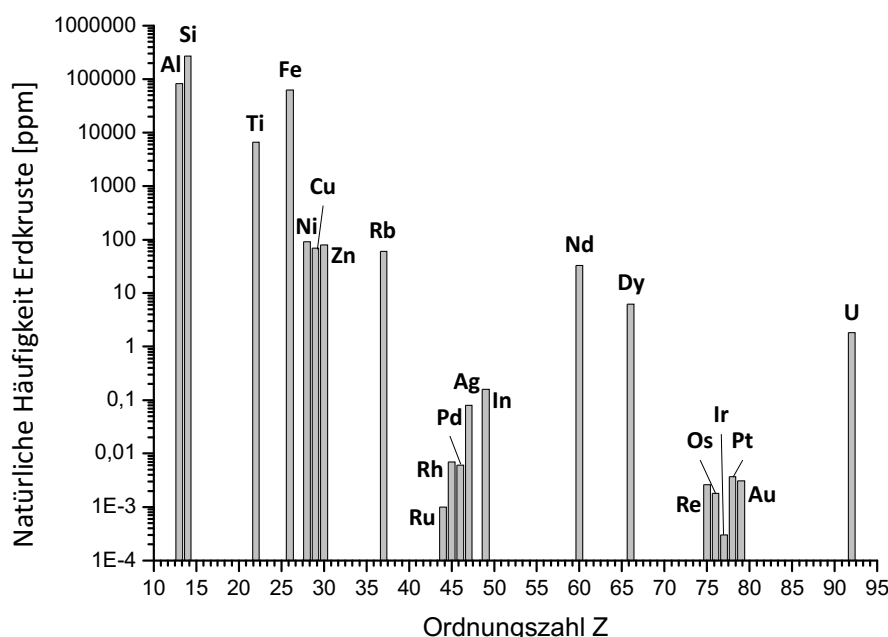


Abb. 1.3.2: Natürliche Häufigkeit ausgewählter Elemente in der Erdkruste. Mit 68 ppm ist Kupfer deutlich häufiger zu finden als Metalle wie Iridium (0.0003 ppm) oder Platin (0.003 ppm).¹³⁰

Eine Prozessierung durch nasschemische Druck-Verfahren würde neben der gezielten Beschichtung kleiner Bereiche auch eine Unterbindung der ungewollten Abscheidung wertvoller Emitter-Materialien in der Prozessierungskammer ermöglichen. Dies würde jedoch gut lösliche und vor allem in Lösung stabile Verbindungen erfordern.

Einen rationalen Ersatz für die teuren Iridium- und Platin-Verbindungen als Emitter-Materialien in OLEDs stellen ressourcenschonende Kupfer-Verbindungen dar. Die Fähigkeit einiger Cu(I)-Verbindungen zu lumineszieren ist schon seit 1970 bekannt. Erst in den Dekaden danach und besonders ab 1990 entwickelte sich ein reges Interesse an den photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften von Cu(I)-Verbindungen.^{134,135} Eine weitere Steigerung dieses Interesses brachte die Feststellung, dass Cu(I)-Verbindungen aufgrund von thermisch-aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) über den Prozess des *singlet harvesting* hohe Effizienzen bis zu IQE = 100 % ermöglichen. Aufgrund der hohen Effizienz und gleichzeitiger guter Wirtschaftlichkeit könnten sich die Cu(I)-Verbindungen hervorragend eignen, um die teuren Iridium-Verbindungen als Leuchtstoffe in OLEDs zu verdrängen.^{17,34,35,37,54,100,136–142}

Aus diesem Grund wurden in der letzten Dekade mannigfaltige Cu(I)-Verbindungen auf ihre Anwendbarkeit in OLEDs untersucht und viele neue Konzepte für Cu(I)-Emitter-Materialien eingeführt. Immer darauf bedacht Cu(I)-Verbindungen zu entwickeln, welche eine effiziente

TADF zeigen, wurden sowohl neutrale als auch kationische Verbindungen untersucht. Die, am intensivsten untersuchten Konzepte stellen dabei kationische Komplexe mit zwei bidentaten Liganden und neutrale, dinukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe dar.

Bei den kationischen Komplexen wurden unterschiedliche Kombinationen von bidentaten Chelat-Liganden eingesetzt. So wurden neben Komplexen mit zwei Bisimin-Liganden N \backslash N \backslash N^{120,143–149} oder mit zwei Bisphosphin-Liganden P \backslash P \backslash P^{120,150–152} auch Komplexe mit einem N \backslash N- und einem P \backslash P-Liganden^{19,20,22,29,103,114,144,146,153–162} intensiv untersucht.

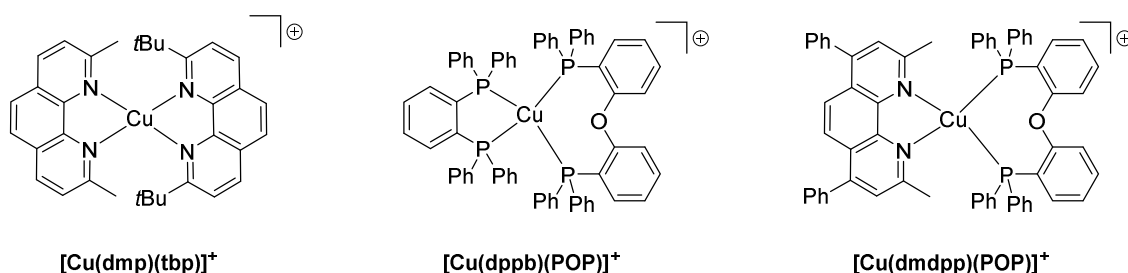


Abb. 1.3.3: Beispiele für kationische Cu(I)-Komplexe mit N \backslash N- oder P \backslash P-Liganden bzw. einer Kombination beider (die Anionen wurden nicht abgebildet, es handelt sich in allen Fällen um PF₆⁻).

Im Bereich der Cu(I)-Halogenid-Verbindungen wurden neben den dinuklearen Cu(I)-Halogenid-Verbindungen^{28,36,41,54,102,122,136,137,163–168} auch mononukleare^{37,100,140} und clusterartige Cu(I)-Halogenid-Verbindungen^{169,170} untersucht.

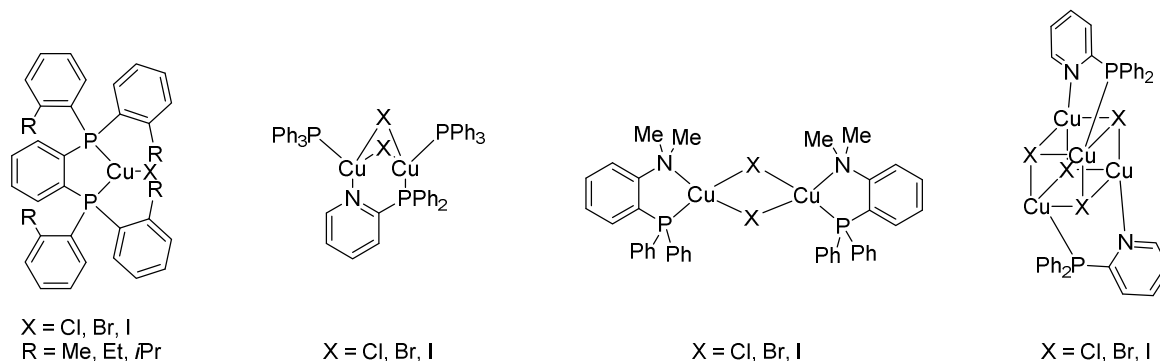


Abb. 1.3.4: Beispiele für monomere, dimere, verbrückte und clusterartige Cu(I)-Halogenid-Komplexe als Emitter-Materialien.^{28,37,100,168,170}

Ein wesentlicher Nachteil von Cu(I)-Verbindungen ist in der Natur des Übergangs bei Anregung des Moleküls begründet. Bei der elektronischen Anregung von Cu(I)-Komplexen findet ein Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT) statt. Dieser bewirkt eine formale Oxidation des Cu(I)-Ions zu einem Cu(II)-Zentralatom. Besonders für Komplexe mit zwei bidentaten Liganden führt dies zu einer signifikanten Verzerrung der Struktur (*flattening distortion*).^{120,149,171–175} Durch die Verzerrung werden Desaktivierungen über nicht-radiative Pfade ermöglicht, welche einen negativen Einfluss auf die Quantenausbeute und damit die Effizienz der Verbindungen haben.^{76,120,148,149,171–174,176}

Eine Verminderung oder Unterdrückung der Verzerrung von Cu(I)-Verbindungen, egal ob kationische Cu(I)- oder neutrale Cu(I)-Halogenid-Komplexe, führt in der Regel zu hohen Effizienzen.

Eine Möglichkeit, die Verzerrung zu verringern, ist die Verwendung von starren Tripod-Liganden. Dabei konnten in den letzten drei Jahren zwei unterschiedliche Konzepte für Cu(I)-Verbindungen mit tridentaten Tripod-Liganden eingeführt werden.^{23,142,177,178} Durch Kombination von Tripod-Liganden mit monodentaten Phosphin-Liganden oder Halogeniden konnte eine Serie von lumineszierenden Cu(I)-Verbindungen generiert werden.^{23,177} Durch das starre Gerüst des Tripod-Liganden wurde die Verzerrung auf die Bindung zum monodentaten Liganden limitiert, wodurch Quantenausbeuten von bis zu $\Phi_{\text{PL}} = 0.53$ erreicht werden konnten. Jedoch zeigte sich, dass die Abwinklung des monodentaten Liganden einen Hauptpfad für nicht-radiative Desaktivierung eröffnet.¹⁷⁸

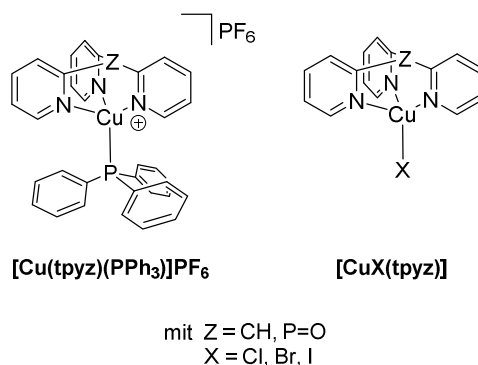


Abb. 1.3.5: Lumineszierende Cu(I)-Verbindungen mit tripodalen Liganden.^{23,177,178}

Eine weitere Möglichkeit stellte die Verwendung eines tridentaten, sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden dar. Die entsprechenden Cu(I)-Halogenid-Verbindungen zeigen hohe Quantenausbeuten ($\Phi_{\text{PL}} = 0.85$) bei vergleichsweise geringer Verzerrung der Struktur bei Anregung.¹⁴²

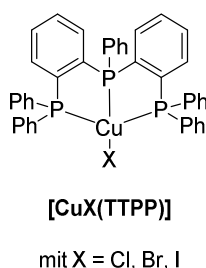


Abb. 1.3.6: Lumineszierende Cu(I)-Verbindungen mit tridentaten Liganden.¹⁴²

In der vorliegenden Doktorarbeit soll das Design neuer hoch-effizienter Cu(I)-OLED-Emitter-Materialien systematisch untersucht werden. Durch rationale Weiterentwicklung von bestehenden

Konzepten und der Konzeption neuer Cu(I)-Verbindungen soll ein Portfolio an neuen TADF-Emittern sowie Emittern mit einer kombinierten Emission geschaffen werden. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei in einer Unterdrückung der Verzerrung von Cu(I)-Verbindungen bei elektronischer Anregung durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden.

Neben der strukturellen und chemischen Charakterisierung der Verbindungen erfolgt eine umfassende photophysikalische Untersuchung ausgewählter Verbindungen. Die Messungen erfolgten dabei in einer Kooperation mit Prof. Dr. YERSIN an der Universität Regensburg durch ALEXANDER SCHINABECK und MAHBOUBEH JAMSHIDI sowie durch selbstständige Messungen.

Durch quantenchemische Rechnungen die angeregten Zustände simuliert werden, um den Einfluss der unterschiedlichen Liganden auf das Verhalten der Cu(I)-Verbindungen bei elektronischen Anregung zu quantifizieren. Die quantenchemischen Rechnungen wurden durch MARIUS KLEIN in der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt.

Die Doktorarbeit gliedert sich in zwei Kapitel. Der thematische Schwerpunkt des ersten Kapitels liegt auf der Synthese und Untersuchung von mononuklearen und dinuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexen. Im zweiten Kapitel wird die Synthese und Untersuchung mehrerer Serien von kationischen Cu(I)-Komplexen beschrieben.

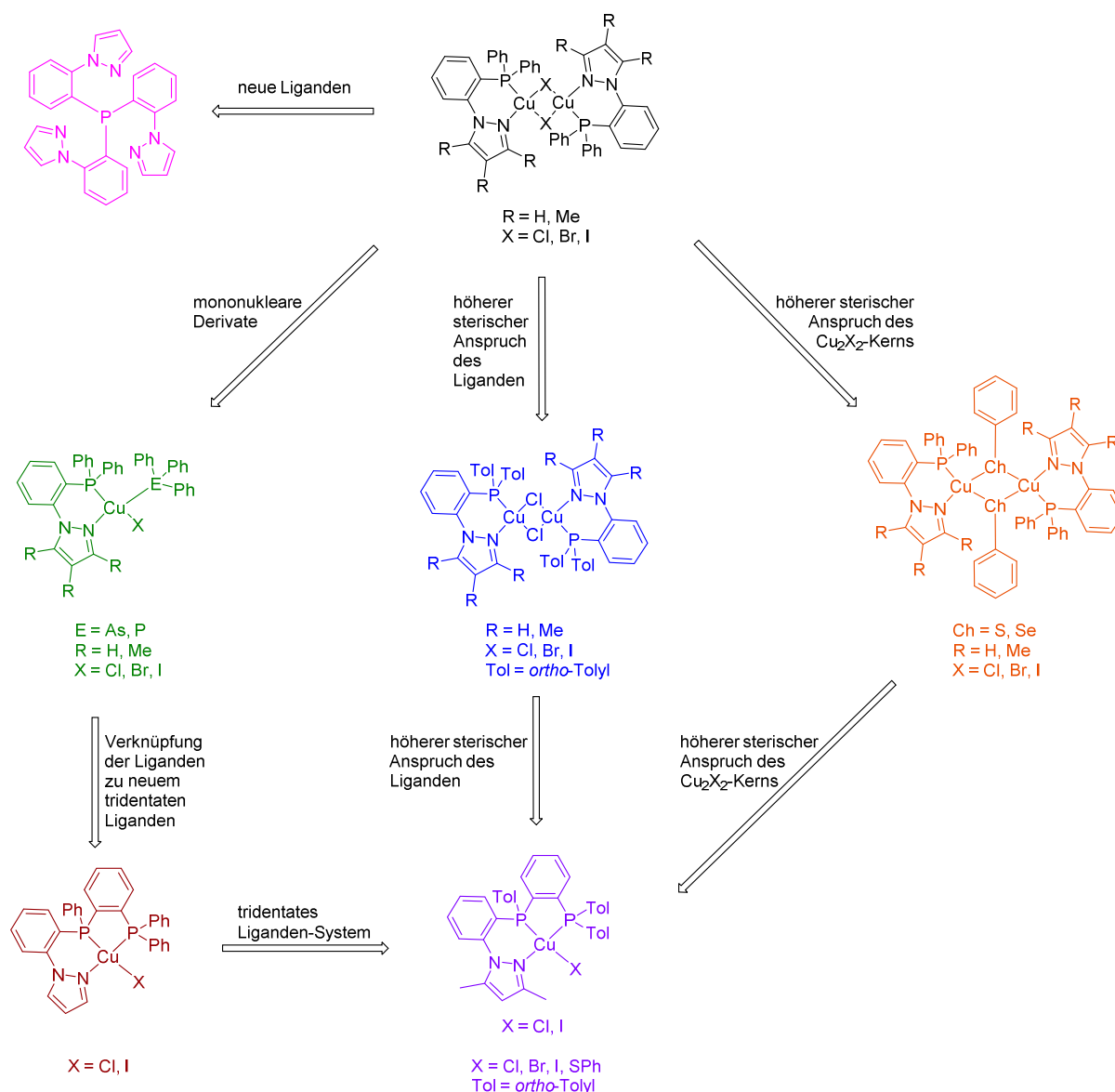
Im ersten Kapitel erfolgt zunächst eine intensive quantenchemische und strukturelle Untersuchung der bekannten Verbindung $[\text{CuX}(\text{R}_y\text{pzPPh}_2)]_2$ (schwarz; R = H, Me und y = 2, 3). Dabei liegt der Fokus auf der Verzerrung des Moleküls bei Anregung und dem Einfluss der Substituenten des Liganden sowohl auf Verzerrung als auch auf die Emission der Komplexe.

Ausgehend von diesen Ergebnissen werden unterschiedliche Modifikationen des Komplex-Systems unter dem Aspekt der Effizienz vorgenommen und in Abhängigkeit der strukturellen Verzerrung bewertet. Die Modifikationen bestehen aus der Erhöhung des sterischen Anspruchs des Liganden (blau), die Erhöhung der Rigidität des Cu_2X_2 -Gerüsts durch Verwendung von Phenylchalkogenolaten als Liganden (orange) und eine Spaltung des dinuklearen Komplexes in mononukleare Komplexe (grün).

Ausgehend von dem mononuklearen Komplex (grün) folgt die Konzeption eines tridentaten Liganden (rot), der einen gesteigerten sterischen Anspruch bietet.

Letztendlich wird durch die Vereinigung der Ergebnisse aus allen vorangegangenen Modifikationen ein sterisch anspruchsvoller tridentater Ligand generiert und zu hocheffizienten, sublimierbaren Cu(I)-Verbindungen umgesetzt (lila).

Es folgt eine Untersuchung eines neuen tetradentaten Ligandensystems auf Phenylpyrazol-Basis und dessen Anwendbarkeit anhand mehrerer Metall-Komplexe (rosa).



Schema 1.3.1: Projektskizze der Synthesen und Untersuchungen des ersten Kapitels.

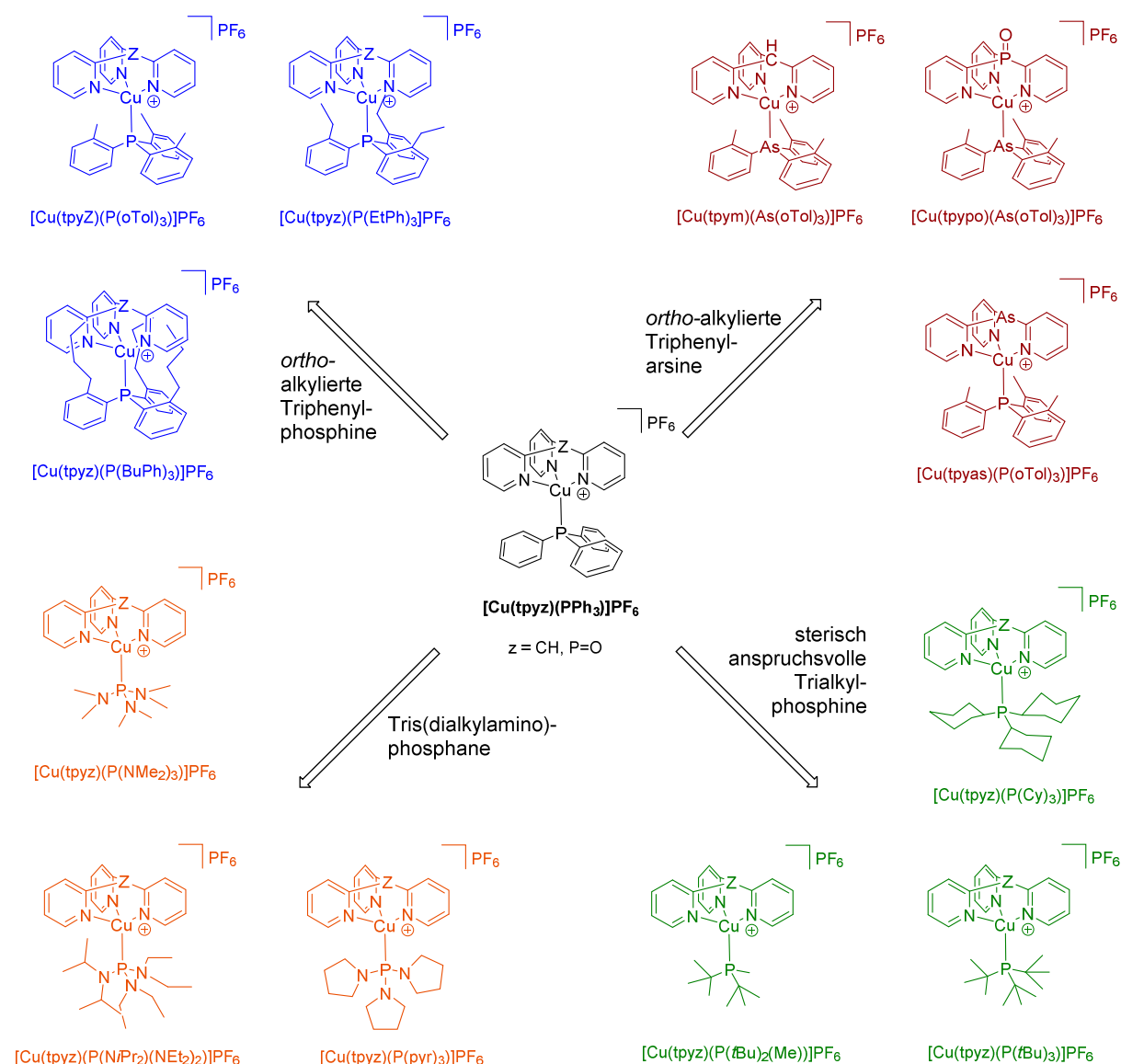
Im zweiten Kapitel werden ausgehend von den durch GNEUSS *et al.* eingeführten^{177,178} kationischen Cu(I)-Komplexen mehrere Serien von hoch-effizienten Cu(I)-Leuchstoffen generiert. Durch die Verwendung unterschiedlicher, sterisch anspruchsvoller, monodentater Liganden soll die Verzerrung der Cu(I)-Verbindung vermindert werden. Im Fokus der strukturellen, quantenchemischen und photophysikalischen Untersuchungen steht der Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch des monodentaten Liganden, der Verzerrung und der Effizienz der Cu(I)-Komplexe.

Im ersten Teil wird die Verwendung von *ortho*-alkylsubstituierten Triphenylphosphin-Liganden (blau) beschrieben. Eine Variation der Alkyl-Kettenlänge soll dabei die Verzerrung minimieren und

Einfluss auf das Emissionsverhalten und die Stabilität der Komplexe in einer Polymer-Matrix und in Lösung haben.

Im zweiten Teil werden verschiedene arsenhaltige Cu(I)-Komplexe mit *ortho*-substituierten Triphenylphosphin- und -arsin-Liganden präsentiert (rot).

Im dritten Teil soll eine Verminderung der Verzerrung des Cu(I)-Komplexes bei elektronischen Anregung durch die Verwendung von sperrigen Trialkylphosphinen erreicht werden (grün). Darüber hinaus wird ein Emissionstuning in Form einer Rotverschiebung durch die elektronenreichen Phosphine untersucht werden.



Schema 1.3.2: Projektskizze der Synthesen und Untersuchungen des zweiten Kapitels.

Im letzten Teil wird eine neue Klasse von Cu(I)-Verbindungen eingeführt. Dabei werden Tris(dialkylamino)phosphine als monodentaten Liganden verwendet (orange). Durch den starken +I-Effekt soll ein Emissions-Tuning bis in den gelben Bereich des Lichts erreicht werden.

1.4 Literaturverzeichnis

- (1) Thomas Alva Edison. ELECTRIC LAMP. USD223898 18791104, Nov 4, **1879**.
- (2) Schreier, W.; Schreier, H. *Thomas Alva Edison*, 4. Auflage; Biographien hervorragender Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, **1987**.
- (3) *Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Juli 2005 zur Schaffung eines Rahmens für die Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung energiebetriebener Produkte und zur Änderung der Richtlinie 92/42/EWG des Rates sowie der Richtlinien 96/57/EG und 2000/55/EG des Europäischen Parlaments und des Rates: 2005/32/EG*, **2005**.
- (4) Springer, G. *Fachkunde Elektrotechnik*, 13., neubearb. Aufl.; Europa-Fachbuchreihe für elektrotechnische Berufe; Verlag Europa-Lehrmittel: Wuppertal, **1982**.
- (5) Round, H. J. *Electrical World* **1907**, 19.
- (6) Zheludev, N. *Nature Photon.* **2007**, 1 (4), 189–192.
- (7) Destriau, G. J. *Chim. Phys.* **1936**, 33, 587–625.
- (8) Ponce, F. A.; Bour, D. P. *Nature* **1997**, 386 (6623), 351–359.
- (9) Nakamura, S.; Mukai, T.; Senoh, M. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64 (13), 1687–1689.
- (10) Adachi, S. *GaAs and related materials: Bulk semiconducting and superlattice properties*, Reprint; World Scientific: Singapore, **1999**.
- (11) Evers, J.; Klüfers, P.; Staudigl, R.; Stallhofer, P. *Angew. Chem.* **2003**, 115 (46), 5862–5877.
- (12) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (12), 913–915.
- (13) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347 (6293), 539–541.
- (14) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79 (13), 2082–2084.
- (15) Forrest, S. R.; Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E. *Nature* **1998**, 395 (6698), 151–154.
- (16) O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74 (3), 442–444.
- (17) Tsuboyama, A.; Kuge, K.; Furugori, M.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (6), 1992–2001.
- (18) Blasse, G.; McMillin, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 70 (1), 1–3.
- (19) Czerwieniec, R.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (9), 4322–4327.
- (20) Czerwieniec, R.; Kowalski, K.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (27), 9826.
- (21) Czerwieniec, R.; Leitz, M. J.; Homeier, H. H.; Yersin, H. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 325, 2–28.

- (22) Czerwieniec, R.; Yu, J.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8293–8301.
- (23) Gneuß, T.; Leitl, M. J.; Finger, L. H.; Rau, N.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8506–8520.
- (24) Hofbeck, T.; Monkowius, U.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 399–404.
- (25) Hofbeck, T.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (20), 9290–9299.
- (26) Leitl, M. J. *Photophysical Characterizations of OLED Relevant Cu(I) Complexes Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)*, Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, **2015**.
- (27) Leitl, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (45), 16032–16038.
- (28) Leitl, M. J.; Kuchle, F.-R.; Mayer, H. A.; Wesemann, L.; Yersin, H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (46), 11823–11836.
- (29) Linfoot, C. L.; Leitl, M. J.; Richardson, P.; Rausch, A. F.; Chepelin, O.; White, F. J.; Yersin, H.; Robertson, N. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 10854–10861.
- (30) Rausch, A. F.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (1), 312–319.
- (31) Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Hupfer, A. *SPIE Photonics Europe*, **2012**, p 843508.
- (32) Yersin, H.; Leitl, M. J.; Czerwieniec, R. *SPIE Organic Photonics + Electronics*, **2014**, p 91830N.
- (33) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (21-22), 2622–2652.
- (34) Daniel Volz, *Zweikernige Kupfer(I)-Komplexe als OLED-Leuchtstoffe: Synthese Eigenschaften und neue Konzepte*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2014**.
- (35) Wallesch, M.; Volz, D.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *SPIE Organic Photonics + Electronics*, **2014**, p 918309.
- (36) Volz, D.; Nieger, M.; Friedrichs, J.; Baumann, T.; Bräse, S. *Langmuir* **2013**, *29* (9), 3034–3044.
- (37) Hashimoto, M.; Igawa, S.; Yashima, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10348–10351.
- (38) Osawa, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1801.
- (39) Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Yashima, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8369–8378.
- (40) Lotito, K. J.; Peters, J. C. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (21), 3690.

- (41) Deaton, J. C.; Switalski, S. C.; Kondakov, D. Y.; Young, R. H.; Pawlik, T. D.; Giesen, D. J.; Harkins, S. B.; Miller, A. J. M.; Mickenberg, S. F.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (27), 9499–9508.
- (42) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492* (7428), 234–238.
- (43) Kyulux. Inc. <https://www.kyulux.com/our-technology> (accessed March 15, **2018**).
- (44) Ahn, D. H.; Jeong, J. H.; Song, J.; Lee, J. Y.; Kwon, J. H. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**.
- (45) Song, W.; Yook, K. S. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *61*, 445–448.
- (46) Han, S. H.; Lee, J. Y. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (6), 1504–1508.
- (47) Jeon, S. K.; Park, H.-J.; Lee, J. Y. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10* (6), 5700–5705.
- (48) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51* (33), 8178–8211.
- (49) Sun, Q.; Li, Y.; Pei, Q. *J. Display Technol.* **2007**, *3* (2), 211–224.
- (50) Slinker, J.; Bernards, D.; Houston, P. L.; Abruña, H. D.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Commun.* **2003**, *94* (19), 2392–2399.
- (51) Sessolo, M.; Bolink, H. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (16), 1829–1845.
- (52) Pei, Q.; Yu, G.; Zhang, C.; Yang, Y.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *269* (5227), 1086–1088.
- (53) Maness, K. M.; Terrill, R. H.; Meyer, T. J.; Murray, R. W.; Wightman, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (43), 10609–10616.
- (54) Volz, D.; Wallesch, M.; Fléchon, C.; Danz, M.; Verma, A.; Navarro, J. M.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 1988–2011.
- (55) Kappaun, S.; Slugovc, C.; List, E. J. W. *IJMS* **2008**, *9* (8), 1527–1547.
- (56) Yang, Y.; Chang, S.-C.; Bharathan, J.; Liu, J. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2000**, *11* (2), 89–96.
- (57) Zapka, W. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2017**.
- (58) Utsunomiya, S.; Kamakura, T.; Kasuga, M.; Kimura, M.; Miyazawa, W.; Inoue, S.; Shimoda, T. *SID Symposium Digest* **2003**, *34* (1), 864.
- (59) Villani, F.; Vacca, P.; Nenna, G.; Valentino, O.; Burrasca, G.; Fasolino, T.; Minarini, C.; Della Sala, D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (30), 13398–13402.
- (60) Gaspar, D. J.; Polikarpov, E. *OLED fundamentals: Materials, devices, and processing of organic light-emitting diodes*, CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, **2015**.
- (61) Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH: Hoboken, **2008**.

- (62) Sugimoto, A.; Ochi, H.; Fujimura, S.; Yoshida, A.; Miyadera, T.; Tsuchida, M. *IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.* **2004**, *10* (1), 107–114.
- (63) Park, J.-S.; Chae, H.; Chung, H. K.; Lee, S. I.: A review. *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, *26* (3), 34001.
- (64) Deußen, M.; Bäessler, H. *Chin* **1997**, *31* (2), 76–86.
- (65) Martínez, M. A.; Herrero, J.; Gutiérrez, M. T. *Thin Solid Films* **1995**, *269* (1-2), 80–84.
- (66) Ouyang, J.; Chu, C.-W.; Chen, F.-C.; Xu, Q.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (2), 203–208.
- (67) Lu, M.-H.; Weaver, M. S.; Zhou, T. X.; Rothman, M.; Kwong, R. C.; Hack, M.; Brown, J. *J. Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (21), 3921–3923.
- (68) Yersin, H.; Czerwieńiec, R.; Hupfer, A., *SPIE Photonics Europe*, **2012**, p 843508.
- (69) Che, C.-M.; Mao, Z.; Miskowski, V. M.; Tse, M.-C.; Chan, C.-K.; Cheung, K.-K.; Phillips, D. L.; Leung, K.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (22), 4084–4088.
- (70) Heil, H.; Steiger, J.; Karg, S.; Gastel, M.; Ortner, H.; Seggern, H. von; Stöbel, M. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89* (1), 420–424.
- (71) Schlaf, R.; Parkinson, B. A.; Lee, P. A.; Nebesny, K. W.; Jabbour, G.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84* (12), 6729–6736.
- (72) Jabbour, G. E.; Kawabe, Y.; Shaheen, S. E.; Wang, J. F.; Morrell, M. M.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71* (13), 1762–1764.
- (73) Lian, J.-R.; Luo, X.; Chen, W.; Su, S.-X.; Zhao, H.-F.; Liu, S.-Y.; Xu, G.-w.; Niu, F.-F.; Zeng, P.-J. *Chinese Phys. Lett.* **2014**, *31* (11), 118501.
- (74) Chen, C.-W.; Hsieh, P.-Y.; Chiang, H.-H.; Lin, C.-L.; Wu, H.-M.; Wu, C.-C. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (25), 5127–5129.
- (75) Brown, T. M.; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli, F. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (19), 3096–3098.
- (76) Yersin, H.; Czerwieńiec, R.; Hupfer, A., *SPIE Photonics Europe*, **2012**, p 843508.
- (77) McGlynn, S. P.; Azumi, T.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40* (2), 507–515.
- (78) Montes, V. A.; Pohl, R.; Shinar, J.; Anzenbacher, P. *Chemistry* **2006**, *12* (17), 4523–4535.
- (79) Weiß, Ö.; Loerke, J.; Wüstefeld, U.; Marlow, F.; Schüth, F. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167* (2), 302–309.
- (80) Shankarling, G. S.; Jarag, K. J. *Reson* **2010**, *15* (9), 804–818.
- (81) *Physics of organic semiconductors*; Brütting, W., Adachi, C., Eds., 2. compl. new revised ed., ; Wiley-VCH; Wiley: Weinheim, Hoboken, NJ, **2012**.
- (82) Yersin, H. Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. In *Transition Metal and Rare Earth Compounds*; Yersin,

- H., Ed.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2004**; pp 1–26.
- (83) Bizzarri, C.; Hundemer, F.; Busch, J.; Bräse, S. *Polyhedron* **2018**, *140*, 51–66.
- (84) Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Murphy, L.; Williams, J. G.; Fattori, V. *Organic Electronics* **2010**, *11* (3), 388–396.
- (85) Hierlinger, C.; Roisnel, T.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Jacquemin, D.; Guerchais, V.; Zysman-Colman, E. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (9), 5182–5188.
- (86) Fleetham, T.; Li, G.; Li, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (5).
- (87) Tanaka, D.; Sasabe, H.; Li, Y.-J.; Su, S.-J.; Takeda, T.; Kido, J. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46* (1), L10-L12.
- (88) Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Sajoto, T.; Tamayo, A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Brooks, J.; Tung, Y.-J.; D'Andrade, B. W.; Weaver, M. S.; Kwong, R. C.; Brown, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (24), 243507.
- (89) Rausch, A. F.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (20), 5927–5932.
- (90) Li, G.; Fleetham, T.; Li, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (18), 2931–2936.
- (91) Fleetham, T.; Ecton, J.; Wang, Z.; Bakken, N.; Li, J. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (18), 2573–2576.
- (92) Tung, Y.-L.; Lee, S.-W.; Chi, Y.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Liu, C.-S. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (4), 460.
- (93) Mauro, M.; Procopio, E. Q.; Sun, Y.; Chien, C.-H.; Donghi, D.; Panigati, M.; Mercandelli, P.; Mussini, P.; D'Alfonso, G.; Cola, L. de. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (16), 2607–2614.
- (94) Mauro, M.; Yang, C.-H.; Shin, C.-Y.; Panigati, M.; Chang, C.-H.; D'Alfonso, G.; Cola, L. de. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (15), 2054–2058.
- (95) Huang, F.; Shih, P.-I.; Shu, C.-F.; Chi, Y.; Jen, A. K.-Y. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (3), 361–365.
- (96) Kawamura, Y.; Goushi, K.; Brooks, J.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (7), 71104.
- (97) Tsai, M.-H.; Lin, H.-W.; Su, H.-C.; Ke, T.-H.; Wu, C.-c.; Fang, F.-C.; Liao, Y.-L.; Wong, K.-T.; Wu, C.-I. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (9), 1216–1220.
- (98) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894.
- (99) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R. Organometallic Emitters for OLEDs: Triplet Harvesting, Singlet Harvesting, Case Structures, and Trends. In *Physics of organic semiconductors*, 2. compl. new revised ed., [elektronische Ressource]; Brütting, W., Adachi, C., Eds.; Wiley-VCH; Wiley: Weinheim, Hoboken, NJ, **2012**; pp 371–424.
- (100) Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Yashima, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8369–8378.

- (101) To, W.-P.; Zhou, D.; Tong, G. S. M.; Cheng, G.; Yang, C.; Che, C.-M. *Angew. Chem.* **2017**, *129* (45), 14224–14229.
- (102) Lotito, K. J.; Peters, J. C. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (21), 3690.
- (103) Czerwieniec, R.; Yersin, H.; Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F. *Chemphyschem* **2017**.
- (104) Osawa, M.; Kawata, I.; Ishii, R.; Igawa, S.; Hashimoto, M.; Hoshino, M. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (28), 4375.
- (105) Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F.; Czerwieniec, R.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (21), 13274–13285.
- (106) Chen, J.; Teng, T.; Kang, L.; Chen, X.-L.; Wu, X.-Y.; Yu, R.; Lu, C.-Z. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (19), 9528–9536.
- (107) *SPIE Organic Photonics + Electronics*; So, F., Adachi, C., Eds.; SPIE Proceedings; SPIE, **2014**.
- (108) Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. *Nature Photon.* **2012**, *6* (4), 253–258.
- (109) Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. *Nature Photon.* **2012**, *6* (4), 253–258.
- (110) *SPIE Organic Photonics + Electronics*; So, F., Adachi, C., Eds.; SPIE Proceedings; SPIE, **2014**.
- (111) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 915–1016.
- (112) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (5), 836–850.
- (113) Kondakov, D. Y.; Pawlik, T. D.; Hatwar, T. K.; Spindler, J. P. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (12), 124510.
- (114) Wada, A.; Zhang, Q.; Yasuda, T.; Takasu, I.; Enomoto, S.; Adachi, C. *Chem. Commun. (Camb)* **2012**, *48* (43), 5340–5342.
- (115) Rausch, A. F. *Der Einfluss von Molekülstruktur und Matrix auf die Emissionseigenschaften phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe für OLED-Anwendungen*, Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, **2011**.
- (116) Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (9).
- (117) Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard, W. A.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (28), 9813–9822.
- (118) Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Zelewsky, A. von; Chassot, L.; Joliet, P.; Maeder, U. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (20), 3644–3647.
- (119) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (17), 5583–5590.
- (120) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N.: The d10 avenue. *Chem. Commun.* **2008**, No. 19, 2185.

- (121) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (10), 5048–5051.
- (122) Wallesch, M.; Volz, D.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *SPIE Organic Photonics + Electronics* **2014**, p 918309.
- (123) Greiner, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46* (7A), 4125–4137.
- (124) Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459* (7244), 234–238.
- (125) Kim, K.-H.; Moon, C.-K.; Lee, J.-H.; Kim, S.-Y.; Kim, J.-J. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (23), 3844–3847.
- (126) Brütting, W.; Frischeisen, J.; Schmidt, T. D.; Scholz, B. J.; Mayr, C. *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210* (1), 44–65.
- (127) Peralta, S.; Ruda, H. *IEEE Ind. Appl. Mag.* **1998**, *4* (4), 31–42.
- (128) Li, H.; Zhang, F.; Wang, Y.; Zheng, D. *Mater. Sci. Eng., B* **2003**, *100* (1), 40–46.
- (129) A.F. Holleman; E. Wiberg; N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, **2007**.
- (130) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*, 2. ed., repr; Elsevier-Butterworth-Heinemann: Amsterdam, **2010**.
- (131) Werner Jäger. Fassade 2050 – Herausforderungen und Möglichkeiten für die Bauindustrie, *ihks fachjournal*, **2014** (<https://www.ihks-fachjournal.de/fassade-2050-herausforderungen-und-moeglichkeiten-fuer-die-bauindustrie/>, abgerufen am 23.03.2018).
- (132) Dustin Reintjes. Samsung stellt 55" großen OLED Spiegel und OLED „Fenster“ vor. (<https://allaboutsamsung.de/2015/06/samsung-stellt-55-grossen-oled-spiegel-und-oled-fenster-vor/>, abgerufen am 23.03.2018).
- (133) www.inuru.de. INURU (abgerufen am 23.03.2018).
- (134) Horváth, O. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135-136*, 303–324.
- (135) Sýkora, J. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 95–108.
- (136) Zink, D. M.; Bachle, M.; Baumann, T.; Nieger, M.; Kuhn, M.; Wang, C.; Kloppe, W.; Monkowius, U.; Hofbeck, T.; Yersin, H.; Bräse, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2292–2305.
- (137) Volz, D.; Chen, Y.; Wallesch, M.; Liu, R.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Friedrichs, J.; Flügge, H.; Steininger, R.; Göttlicher, J.; Heske, C.; Weinhardt, L.; Bräse, S.; So, F.; Baumann, T. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (15), 2538–2543.
- (138) Volz, D.; Hirschbiel, A. F.; Zink, D. M.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Bräse, S.; Barner-Kowollik, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (8), 1457.

- (139) Zhang, X.; Song, L.; Hong, M.; Shi, H.; Xu, K.; Lin, Q.; Zhao, Y.; Tian, Y.; Sun, J.; Shu, K.; Chai, W. *Polyhedron* **2014**, *81*, 687–694.
- (140) Osawa, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1801.
- (141) Zhang, Q.; Ding, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Xie, Z.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (15), 2983–2990.
- (142) Zhang, J.; Duan, C.; Han, C.; Yang, H.; Wei, Y.; Xu, H. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (28), 5975–5979.
- (143) Felder, D.; Nierengarten, J.-F.; Barigelletti, F.; Ventura, B.; Armaroli, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (26), 6291–6299.
- (144) Laviecampot, A.; Cantuel, M.; Leydet, Y.; Jonusauskas, G.; Bassani, D.; McClenaghan, N. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (23–24), 2572–2584.
- (145) Scaltrito, D. V.; Thompson, D. W.; O'Callaghan, J. A.; Meyer, G. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208* (1), 243–266.
- (146) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J.-F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (10), 1313–1316.
- (147) Linfoot, C. L.; Leidl, M. J.; Richardson, P.; Rausch, A. F.; Chepelin, O.; White, F. J.; Yersin, H.; Robertson, N. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 10854–10861.
- (148) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2007**; pp 69–115.
- (149) Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30* (2), 113–124.
- (150) Kaeser, A.; Moudam, O.; Accorsi, G.; Séguy, I.; Navarro, J.; Belbakra, A.; Duhayon, C.; Armaroli, N.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (8), 1345–1355.
- (151) Balakrishna, M. S.; Venkateswaran, R.; Mobin, S. M. *Polyhedron* **2008**, *27* (3), 899–904.
- (152) Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Séguy, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, No. 29, 3077–3079.
- (153) Zhang, L.; Li, B.; Su, Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (31), 13968–13973.
- (154) Barinova, Y. P.; Ilicheva, A. I.; Bochkarev, L. N.; Ilichev, V. A.; Kurskii, Y. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83* (1), 72–79.
- (155) Si, Z.; Li, J.; Li, B.; Liu, S.; Li, W. *J. Lumin.* **2008**, *128* (8), 1303–1306.
- (156) Su, Z.; Li, W.; Chu, B.; Xu, M.; Che, G.; Wang, D.; Han, L.; Li, X.; Zhang, D.; Bi, D.; Chen, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (8), 85103.

- (157) Si, Z.; Li, J.; Li, B.; Liu, S.; Li, W. *J. Lumin.* **2009**, *129* (3), 181–186.
- (158) Su, Z.; Li, W.; Che, G.; Xu, M.; Kong, Z.; Wang, D.; Xin, Q.; Han, L.; Chu, B.; Bi, D. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (14), 143505.
- (159) Kuang, S.-M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (12), 3313–3322.
- (160) Saito, K.; Arai, T.; Takahashi, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2006**, No. 37, 4444.
- (161) Andrés-Tomé, I.; Fyson, J.; Baiao Dias, F.; Monkman, A. P.; Iacobellis, G.; Coppo, P. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (28), 8669–8674.
- (162) Cuttell, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (1), 6–7.
- (163) Yersin, H.; Leitl, M. J.; Czerwieniec, R. *SPIE Organic Photonics + Electronics*; **2014**, p 91830N.
- (164) Zink, D. M.; Grab, T.; Baumann, T.; Nieger, M.; Barnes, E. C.; Kloppe, W.; Bräse, S. *Organometallics* **2011**, *30* (12), 3275–3283.
- (165) Tsuboyama, A.; Kuge, K.; Furugori, M.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (6), 1992–2001.
- (166) Okano, Y.; Ohara, H.; Kobayashi, A.; Yoshida, M.; Kato, M. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (11), 5227–5236.
- (167) Volz, D.; Hirschbiel, A. F.; Zink, D. M.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Bräse, S.; Barner-Kowollik, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (8), 1457.
- (168) Volz, D.; Zink, D. M.; Bocksrocker, T.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Lemmer, U.; Bräse, S. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (17), 3414–3426.
- (169) Chen, K.; Shearer, J.; Catalano, V. J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (13), 6245–6256.
- (170) Chen, X.-L.; Yu, R.; Wu, X.-Y.; Liang, D.; Jia, J.-H.; Lu, C.-Z. *Chem. Commun. (Camb)* **2016**, *52* (37), 6288–6291.
- (171) McMillin, D. R.; McNett, K. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (3), 1201–1220.
- (172) Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R.; Kirmaier, C.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (19), 3167–3170.
- (173) McMillin, D. R.; Kirchhoff, J. R.; Goodwin, K. V. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 83–92.
- (174) Cunningham, C. T.; Cunningham, K. L. H.; Michalec, J. F.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (20), 4388–4392.
- (175) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N.: The d10 avenue. *Chem. Commun.* **2008**, No. 19, 2185.

- (176) Chen, L. X.; Shaw, G. B.; Novozhilova, I.; Liu, T.; Jennings, G.; Attenkofer, K.; Meyer, G. J.; Coppens, P. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (23), 7022–7034.
- (177) Gneuß, T.; Leitzl, M. J.; Finger, L. H.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (46), 20045–20055.
- (178) Gneuß, T. *Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden - Emitter für den roten bis blauen Farbbereich*, Dissertation, Philipps-Universität, Marburg, **2015**.

2

KAPITEL I: CU(I)-KOMPLEXE MIT 1-PHENYL- 1*H*-PYRAZOLPHOSPHAN-LIGANDEN ALS HOCH- EFFIZIENTE TADF-EMITTER-MATERIALIEN FÜR DIE OLED-ANWENDUNG

2.1 Inhaltsverzeichnis

2	KAPITEL I: CU(I)-KOMPLEXE MIT PHENYL-1 <i>H</i> -PYRAZOLPHOSPHAN- LIGANDEN ALS TADF-EMITTER-MATERIALIEN FÜR DIE OLED-ANWENDUNG	47
2.1	Inhaltsverzeichnis	47
2.2	Motivation und Zielsetzung	49
2.3	Prolog	57
2.4	Dinukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit 1-Phenyl-1 <i>H</i> - pyrazolphosphan-Liganden	61
2.4.1	Synthese	61
2.4.2	Strukturelle Beschreibung	62
2.4.3	Quantenchemische Rechnungen	67
2.5	Dinukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit sterisch-gehinderten 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazolphosphan-Liganden	75
2.5.1	Synthese und Charakterisierung der Liganden	75
2.5.2	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	79
2.5.3	Photophysikalische Untersuchungen	84

2.6	Dinukleare Cu(I)-Chalkogenolat-Komplexe mit 1-Phenyl-1<i>H</i>-pyrazolphosphan-Liganden.....	87
2.6.1	Motivation und Zielsetzung	87
2.6.2	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	89
2.6.3	Quantenchemische Rechnungen	102
2.6.4	Photophysikalische Untersuchungen	106
2.7	Mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit 1-Phenyl-1<i>H</i>-pyrazolphosphan-Liganden.....	111
2.7.1	Motivation und Zielsetzung	111
2.7.2	Synthese und Charakterisierung.....	113
2.7.3	Photophysikalische Messungen.....	119
2.8	Mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit tridentaten 1-Phenyl-1<i>H</i>-pyrazolphosphan-Liganden	123
2.8.1	Motivation und Zielsetzung	123
2.8.2	Synthese und Charakterisierung des Liganden	124
2.8.3	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	129
2.8.4	Quantenchemische Rechnungen	132
2.8.5	Photophysikalische Untersuchungen	135
2.9	Mononukleare Cu(I)- und Ag(I)-Halogenid-, sowie Cu(I)-Chalkogenolat-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen, tridentaten 1-Phenyl-1<i>H</i>-pyrazolphosphan-Liganden	137
2.9.1	Motivation und Zielsetzung	137
2.9.2	Synthese und Charakterisierung des Liganden	139
2.9.3	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	142
2.9.4	Quantenchemische Rechnungen	149
2.9.5	Photophysikalische Untersuchungen	151
2.10	Mononukleare Übergangsmetall-Komplexe mit tetradentaten 1-Phenyl-1<i>H</i>-pyrazolphosphan-Liganden	159
2.10.1	Motivation und Zielsetzung	159
2.10.2	Synthese und Charakterisierung des Liganden	160
2.10.3	Komplex- und Strukturchemie	162
2.11	Zusammenfassung von Kapitel I	175
2.12	Literaturverzeichnis	183

2

KAPITEL I: CU(I)-KOMPLEXE MIT 1-PHENYL-1H-PYRAZOLPHOSPHAN-LIGANDEN ALS HOCH-EFFIZIENTE TADF-EMITTER-MATERIALIEN FÜR DIE OLED-ANWENDUNG

2.2 Motivation und Zielsetzung

In den vergangenen zehn Jahren wurde eine ganze Reihe unterschiedlicher, lumineszenter Cu(I)-Verbindungen hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften für eine Anwendung in OLED-Displays, organischen elektrochemischen Zellen (OLEEC) oder in der Sensorik untersucht. Hauptsächlich wurden Cu(I)-Halogenid-Komplexe (monomer, dimer oder clusterartig),^{1–14} kationische und neutrale Cu(I)-Komplexe mit mannigfaltigen NNN-^{15–22} und PNP-Ligandenkombinationen^{19,22–28} erforscht. Aber auch Cu(I)-Verbindungen mit, in diesem Themengebiet neuartigen Ligandkonzepten – wie der, von GNEUSS *et. al* eingeführten Verbindungsklasse mit einem tripodalen und einem monodentaten Liganden^{29,30} – zeigen ausgeprägte Lumineszenz-Eigenschaften und sind interessant für die Anwendung in OLEDs.^{31–33}

Besonders Cu(I)-Halogenid-Komplexe wurden, aufgrund der einfachen Einstellung der Emissionsfarbe, der guten Löslichkeit und der gut einstellbaren Rigidität der Verbindungen eingehen untersucht (Abb. 2.2.1).^{3,4,6,10,22} Einer der wichtigsten Vorteile der Cu(I)-Halogenid-Komplexe liegt jedoch in der Natur des elektronischen Übergangs bei der photophysikalischen Anregung sowie der damit verbundenen Lage der beteiligten Grenzorbitale.

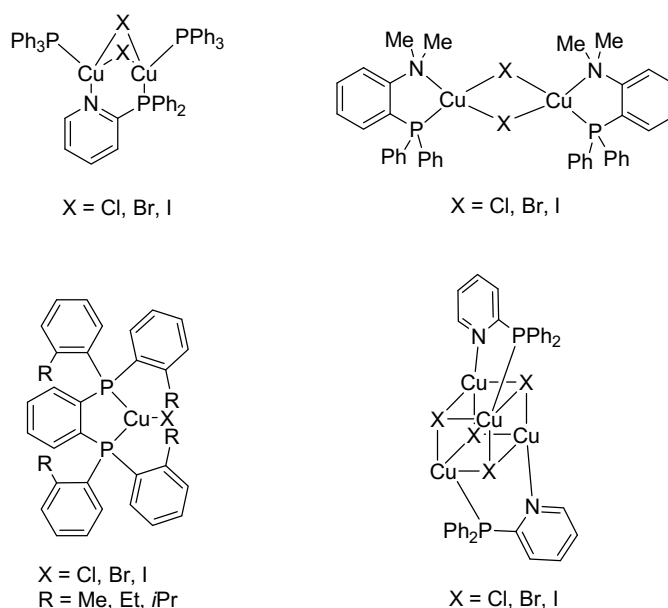


Abb. 2.2.1: Beispiele für monomere, dimere, verbrückte und clusterartige Cu(I)-Halogenid-Komplexe als Emitter-Materialien.^{2,14,34–37}

Diverse quantenchemische Studien demonstrieren, dass die räumliche Trennung der Grenzorbitale bei Cu(I)-Halogenid-Komplexen besonders ausgeprägt ist. Im Detail konnte gezeigt werden, dass die Lokalisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO; engl. *highest occupied molecular orbital*) in der Regel hauptsächlich auf dem Kupferhalogenid-Kerngerüst oder -Teil des Moleküls vorliegt, während das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO; engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) vorwiegend auf dem Liganden-Gerüst lokalisiert ist.^{1–4,34,38} Bei Anregung des Moleküls findet der Übertrag eines Elektrons vom HOMO in das LUMO statt. Daraus resultierend, wird der Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand bei diesen Cu(I)-Komplexen als MLCT- oder sogar als (M+X)LCT-Übergang (bei starker Beteiligung der Halogenide) beschrieben.³⁹ Die niedrigsten angeregten Singulett- (S_1) und Triplett-Zustände (T_1) besitzen aus diesem Grund einen ausgeprägten MLCT-Charakter, da die beiden einzelnen Elektronen getrennt auf dem Cu(I)-Halogenid-Kerngerüst (HOMO) und dem Liganden-Gerüst (LUMO) vorliegen. Dies führt aufgrund der guten räumlichen Ladungstrennung der beiden ungepaarten Elektronen zu einer Verringerung des energetischen Abstands zwischen S_1 und T_1 ($\Delta E(S_1-T_1)$) durch geringere Austausch-Wechselwirkungen der beiden ungepaarten Elektronen.^{40,41} Neben der Tatsache, dass eine kleine energetische Lücke $\Delta E(S_1-T_1)$ zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand zu einer effizienten thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF; engl. *thermally activated delayed fluorescence*) führt, kann man sich den MLCT-Charakter von Cu(I)-Halogenid-Komplexen auch hinsichtlich der Einstellung der Emissionsfarbe zu Nutze machen. Hier kann durch eine Modifikation des Liganden, beispielsweise das Einführen von elektronenziehenden oder -schiebenden Gruppen, eine Verschiebung des Emissionsspektrums erreicht werden. Dabei bewirken elektronenziehende

beziehungsweise -schiebende Gruppen eine Absenkung beziehungsweise Anhebung des LUMO und somit eine Vergrößerung oder Verkleinerung des energetischen HOMO-LUMO-Abstands, welche eine Blau- oder Rotverschiebung des Spektrums erzeugt. Ein oft gewählter Weg ist hierbei auch die Verwendung unterschiedlicher oder substituierter Heteroaromaten oder Phosphine (Abb. 2.2.2).^{5,10,42–47}

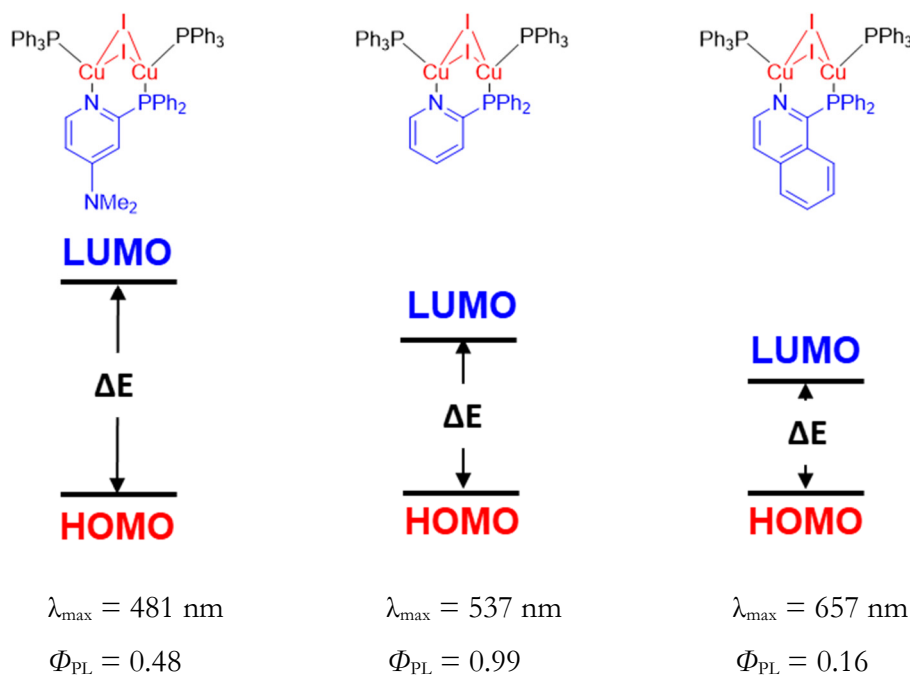


Abb. 2.2.2: Beispiele für unterschiedliche Emissionsfarben basierend auf Ligand-Modifikation.⁴

In einer neueren Studie stellten YERSIN *et. al* mehrere Cu(I)-Verbindungen bezüglich ihrer Singulett-Triplett-Aufspaltungen gegenüber.³⁹ Dabei zeigte sich, dass die Singulett-Triplett-Aufspaltung bei Cu(I)-Halogenid-Komplexen besonders klein sind. Die Größe der Aufspaltung folgt dabei dem Trend monomer > dimer > clusterartig. Ebenso geht daraus hervor, dass dinukleare Komplexe mit verbrückenden Liganden zwischen den beiden Cu(I)-Atomen eine besonders niedrige Singulett-Triplett-Aufspaltung bei gleichzeitig hoher Quantenausbeute besitzen. Dies ist auf die hohe Rigidität der Strukturen zurückzuführen, bei gleichzeitig hoher räumlicher Trennung Grenzorbitale (Abb. 2.2.3).^{4,10}

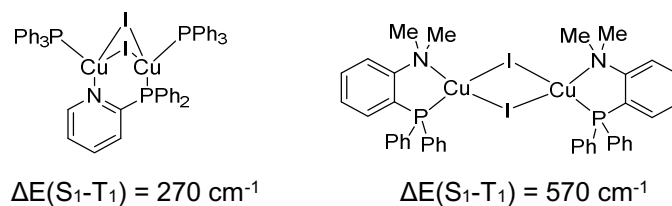


Abb. 2.2.3: Vergleich der Singulett-Triplett-Aufspaltung zweier dinukleärer Cu(I)-Halogenid-Komplexe. Die Energielücke zwischen dem angeregten Triplett- und Singulett-Zustand ($\Delta E(S_1-T_1)$) ist ein entscheidender Faktor für das Auftreten von TADF. TADF wird nur bei Energiedifferenzen kleiner der thermischen Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur beobachtet ($<1500 \text{ cm}^{-1}$). Je kleiner die Lücke ist, desto effizienter wird die TADF.³⁹

Dinukleare Komplexe mit zwei Cu(I)-Atomen, die durch Halogenid-Ionen verbrückt sind zeigen zwei unterschiedliche Struktur motive: Liegen alle Atome des Cu_2X_2 -Kerns in einer Ebene, spricht man von einer diamantoiden bzw. rhomboiden Struktur („*diamond core*“).² Besitzt das Molekül einen Diederwinkel entlang einer Achse durch die beiden verbrückenden Halogenid-Atome, so beschreibt man diese Strukturen als schmetterlingsartig („*butterfly core*“).² Die Natur des Cu(I)-Halogenid-Strukturmotivs hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Effizienz des Emitters: So steigt die Effizienz der Lumineszenz mit der Verringerung der Verzerrung des Moleküls bei Anregung. Bei Cu(I)-Emittlern mit einer *butterfly core*- Struktur werden aufgrund der starken Abwinklung häufig Cu(I)-Cu(I)-Abstände beobachtet, welche cuprophile Wechselwirkungen nahelegen. Hierdurch wird eine deutlich gesteigerte Rigidität der Moleküle beobachtet, wodurch höhere Quantenausbeuten resultieren (Abb. 2.2.4).^{2,4,48,49}

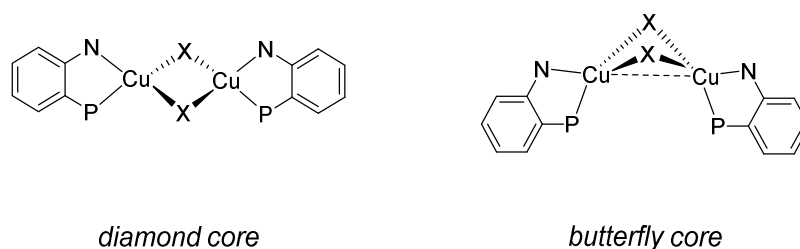


Abb. 2.2.4: Schematische Darstellung der *diamond core*-Struktur und der *butterfly core*-Struktur mit cuprophilen Wechselwirkungen (gestrichelt).^{2,49,50}

Bei mononukleären Cu(I)-Halogenid-Komplexen sowie bei diversen kationischen Cu(I)-Komplexen mit Phenanthrolin- und Bisphosphin-Liganden nutzt man die Einführung von sterisch anspruchsvollen Gruppen, welche in Richtung der Koordinationssphäre des Cu(I)-Atoms gerichtet sind, um eine sterische Hinderung und eine Abschirmung des Cu-Atoms zu erreichen. Hierdurch wird eine Verzerrung des Komplexes bei der Anregung minimiert oder gar unterbunden. Dies führt

bei mononuklearen Komplexen zu deutlichen Verbesserungen der Lumineszenz, sogar in Polymer-Matrizes oder in Lösung (Abb. 2.2.5).^{51–53}

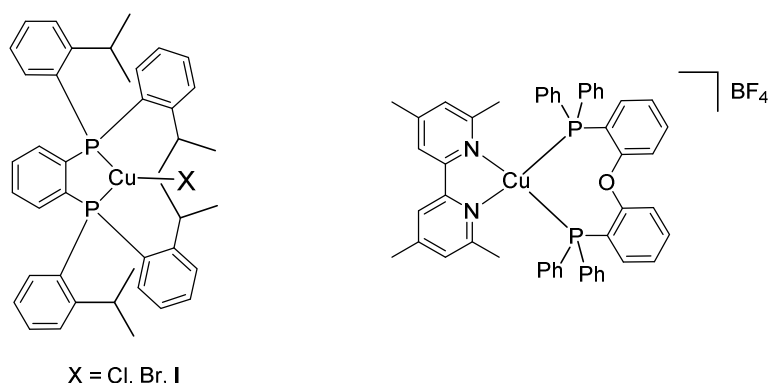


Abb. 2.2.5: Beispiele für sterisch gehinderte Cu(I)-Komplexe als Emitter-Materialien.^{51–53}

Bei dinuklearen beziehungsweise dimeren Cu(I)-Halogenid-Komplexen ist eine Erhöhung des sterischen Anspruchs nur bedingt möglich. Wird der sterische Anspruch des Liganden zu groß, wird die Bildung des dinuklearen Cu(I)-Halogenid-Kerns unterbunden zugunsten eines mononuklearen Komplexes. Bisher wurde nur in einer Veröffentlichung eine Erhöhung der Rigidität eines Cu(I)-Halogenid-Komplexes durch Einführen sterisch anspruchsvoller Gruppen am Liganden untersucht, wobei diese zu deutlich gesteigerten Quantenausbeuten führte.⁴⁴

Zusammenfassend gibt es mehrere Eigenschaften und Effekte, welche man sich bei dem Design eines effizienten Cu(I)-Halogenid-Emitters zu Nutze machen kann:

- Räumliche Trennung der Grenzorbitale durch geeignete Wahl der Grundstruktur (monomer, dimer, clusterartig) und Einstellen der elektronischen Eigenschaften von Ligand und Metallzentrum,
- möglichst rigide Struktur (Verbrückung, sterischer Anspruch/Zwang des Liganden),
- Möglichkeit der Substitution an Ligand-Gerüst oder Cu(I)-Kern (Cl → SPh) hinsichtlich einer Einstellung der Emissionsfarbe.

Auf Basis der, auf den vorangegangenen Seiten dargelegten Effekten und Eigenschaften von monomeren und dimeren Cu(I)-Halogenid-Komplexen soll im Folgenden die Untersuchung einer Cu(I)-Halogenid-Komplexklasse diskutiert werden. Die untersuchte Substanzklasse wurde im Rahmen der eigenen Masterarbeit *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen* als Emitter-Material eingeführt. Nach Aufgreifen der Ergebnisse aus der Masterarbeit, soll die Substanzklasse anhand unterschiedlicher Modifikationen untersucht

werden und eine Weiterentwicklung aus den gewonnenen Erkenntnissen erfolgen. Die gesetzten Ziele sind:

- eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am Liganden-Gerüst,
- eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am Cu_2X_2 -Strukturmotiv,
- die Untersuchung der mononuklearen Derivate, unter Verwendung von monodentaten Phosphinen als zusätzliche Liganden,
- Nutzung der gewonnenen Erkenntnisse zur Generierung neuer effizienterer Konzepte,
- Weiterentwicklung des Liganden-Gerüsts auch in andere Bereiche der Koordinationschemie.

Die einzelnen Studien in diesem Kapitel der Doktorarbeit enthalten jeweils drei Schwerpunkte. Die Synthese und Charakterisierung der Liganden und Cu(I)-Komplexe, die quantenchemischen Untersuchungen und abschließend die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von MARIUS KLEIN (AK SUNDERMEYER, Philipps-Universität Marburg) durchgeführt. Die photophysikalischen Messungen erfolgten selbstständig, sowie durch ALEXANDER SCHINABECK und MAHBOUBEH JASHMIDI (AK Yersin, Universität Regensburg).

Die Ergebnisse dieses Kapitels gliedern sich in insgesamt sieben Abschnitte zum Thema TADF-Emittermaterialien und geben darüber hinaus einen Ausblick hinsichtlich anderer Möglichkeiten der Anwendung.

Im ersten Teil werden die Ergebnisse der Masterarbeit aufgegriffen und durch quantenchemische Rechnungen und photophysikalische Untersuchungen sowie durch eine umfassende strukturelle Charakterisierung vervollständigt. Anhand der strukturellen Charakterisierung wird gezielt der sterische Anspruch des Liganden durch Substitution erhöht, wodurch neue dimere Cu(I)-Komplexe vorgestellt werden (Abb. 2.2.6).

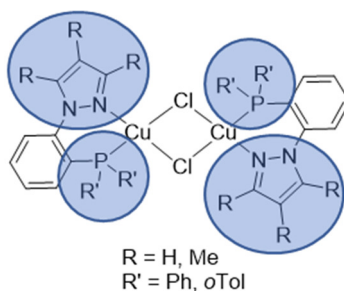


Abb. 2.2.6: Schematische Darstellung der Erhöhung des sterischen Anspruchs am Liganden-Gerüst.

Anschließend werden, durch eine Substitution der Halogenide durch Thiolat- und Selenolat-Gruppen der sterische Anspruch des Cu_2X_2 -Kerns erhöht und neue, unter dem Aspekt der Emitter-Materialien noch nicht erwähnte Cu(I)-Thiolat- und Cu(I)-Selenolat-Komplexe präsentiert (Abb. 2.2.7).

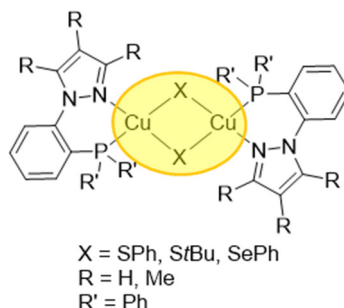


Abb. 2.2.7: Schematische Darstellung der Erhöhung des sterischen Anspruchs am Cu_2X_2 -Kern durch Verwendung von Thiolaten und Selenolaten.

Durch den Einsatz von stöchiometrischen Mengen eines monodentaten, phosphinbasierten Liganden, sollen die dinuklearen Komplexe in eine mononukleare Spezies überführt werden. Die Untersuchung dieser Verbindungen soll Aufschluss über die photophysikalische Grundeigenschaft des Fragments $[\text{LCuX}]$ geben und im Vergleich zu den dinuklearen Derivaten diskutiert werden (Abb. 2.2.8).

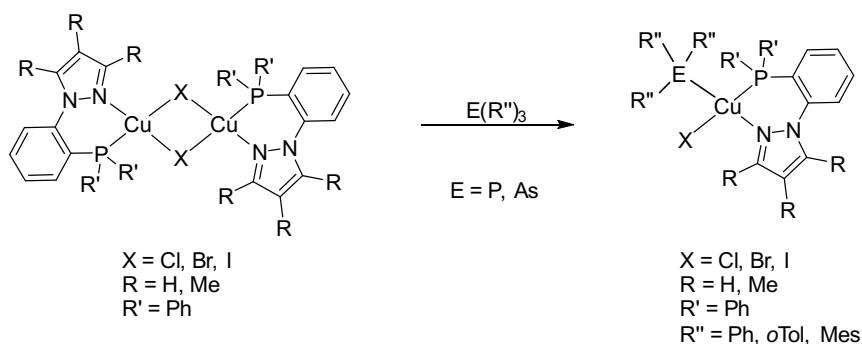


Abb. 2.2.8: Schematische Darstellung der Überführung des dinuklearen in den mononuklearen Komplex.

Zum Abschluss soll auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich des 1-Phenyl-1*H*-pyrazol-phosphins als Chelatliganden eine Weiterentwicklung des bidentaten Konzepts erfolgen. Dabei liegt der Fokus auf Erhöhung der Zähigkeit des Liganden hin zu einem tridentaten oder sogar tetradentaten Chelatliganden. Hierdurch soll eine deutliche Erhöhung der Rigidität der Komplexstruktur erzeugt werden, welche sich in einer erhöhter Effizienz der erhaltenen Emitter äußern könnte.

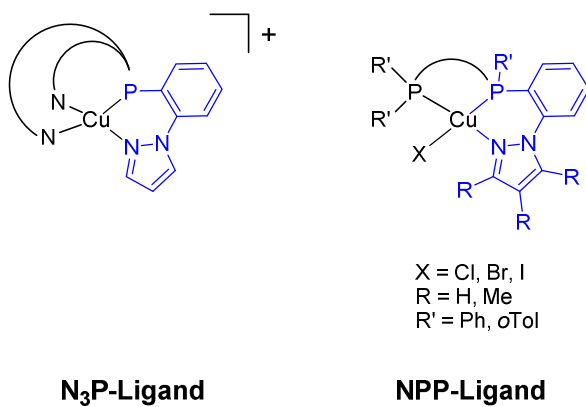


Abb. 2.2.9: Schematische Darstellung der angestrebten Ligandsysteme und korrespondierenden Cu(I)-Komplexe.

2.3 Prolog

Im Rahmen der Masterarbeit wurde eine Studie durchgeführt, in deren Mittelpunkt die Synthese, Charakterisierung und die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von dinuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexen mit einem 1-Phenyl-1*H*-pyrazol-phosphan-Ligand-Gerüst stand. Dabei wurde ausgehend von dem bereits bekannten Cu(I)-Chlorid-Komplex $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ ⁵⁴ eine Serie von dinuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexen hergestellt, bei denen das Substitutionsmuster der Liganden variiert wurde. Die Abkürzungen der Liganden setzen sich aus dem Substitutionsmuster des Pyrazol-Rings und des Phosphins zusammen. Die Abkürzung pzP steht für das 1-(2-(Phosphinyl)phenyl)-1*H*-pyrazol-Grundgerüst (Abb. 2.3.1).

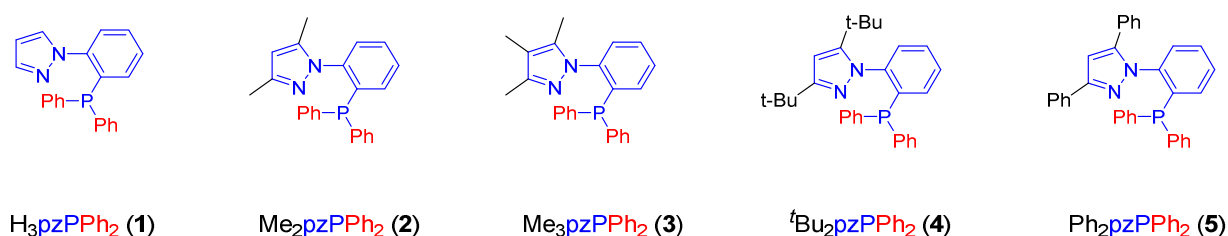


Abb. 2.3.1: In der Masterarbeit verwendete Liganden. Die Abkürzung pzPPh₂ steht für 1-(Diphenylphosphanyl)phenyl-1*H*-pyrazol).

Besonders die Komplexe mit den unsubstituierten beziehungsweise methylosubstituierten Liganden H_3pzPPh_2 (1), $\text{Me}_2\text{pzPPh}_2$ (2) und $\text{Me}_3\text{pzPPh}_2$ (3) wiesen ähnliche Strukturen auf: Zwei Cu(I)-Atome die verzerrt tetraedrisch koordiniert sind (durch jeweils einen Liganden) und über zwei Halogenide verbrückt sind – und wurden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht.

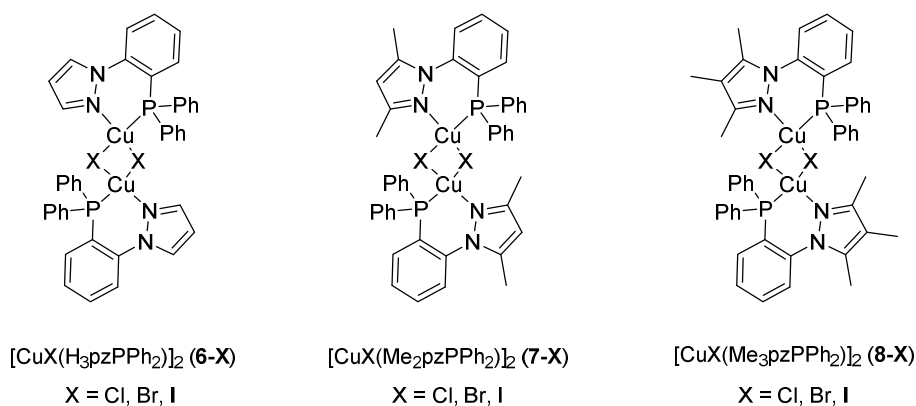


Abb. 2.3.2: In der Masterarbeit eingehender untersuchte Cu(I)-Komplexe.

Die beiden anderen Liganden $^t\text{Bu}_2\text{pzPPh}_2$ (4) und $\text{Ph}_2\text{pzPPh}_2$ (5) führten in den korrespondierenden Cu(I)-Komplexen zu einer trigonal planar koordinierten, dimeren Spezies, bei

der Synthese aus Acetonitril zu mononuklearen Acetonitril-Addukten. Beide Spezies wiesen nur geringe (5) oder gar keine (4) Lumineszenz auf und wurden deswegen nicht weiter untersucht. Strukturelle und quantenchemische Untersuchungen der Komplexe $[\text{CuX}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-X), $[\text{CuX}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (7-X) und $[\text{CuX}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (8-X) zeigten, dass sich bei diesen Komplexen auch die von anderen Komplexen dieser Art bekannten *butterfly core*- und *diamond core*-Strukturen ausbilden. Beide Strukturen weisen sich durch eine rhomboide, diamantartige Anordnung des Cu_2X_2 -Gerüsts aus.

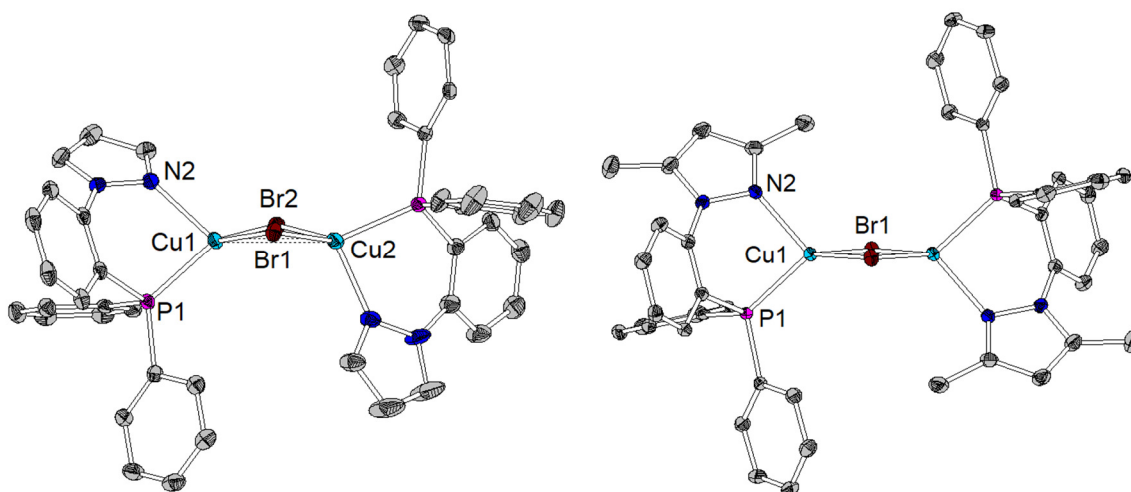


Abb. 2.3.3: Gegenüberstellung der Strukturen von $[\text{CuBr}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (6-Br links, *butterfly core*) und $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (7-Br rechts, *diamond core*).

Unter Zuhilfenahme von *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen konnte die Lokalisierung der Grenzorbitale für Verbindung 8-I exemplarisch berechnet werden (siehe Abb. 2.3.4).

Demzufolge sind die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale HOMO-1 und HOMO hauptsächlich auf dem Cu_2X_2 -Kern lokalisiert, mit minimaler Beteiligung der koordinierenden Stickstoff- und Phosphoratome. Die niedrigsten unbesetzten Orbitale LUMO und LUMO+1 sind hauptsächlich auf dem Liganden-Gerüst lokalisiert, mit minimaler Beteiligung der Cu_2X_2 -Gerüsts. Die beiden angeregten Zustände T_1 und S_1 lassen sich folglich als $(M+X)LCT$ -Zustände beschreiben und ermöglichen, eine gute räumliche Trennung der ungepaarten Elektronen im angeregten Zustand.

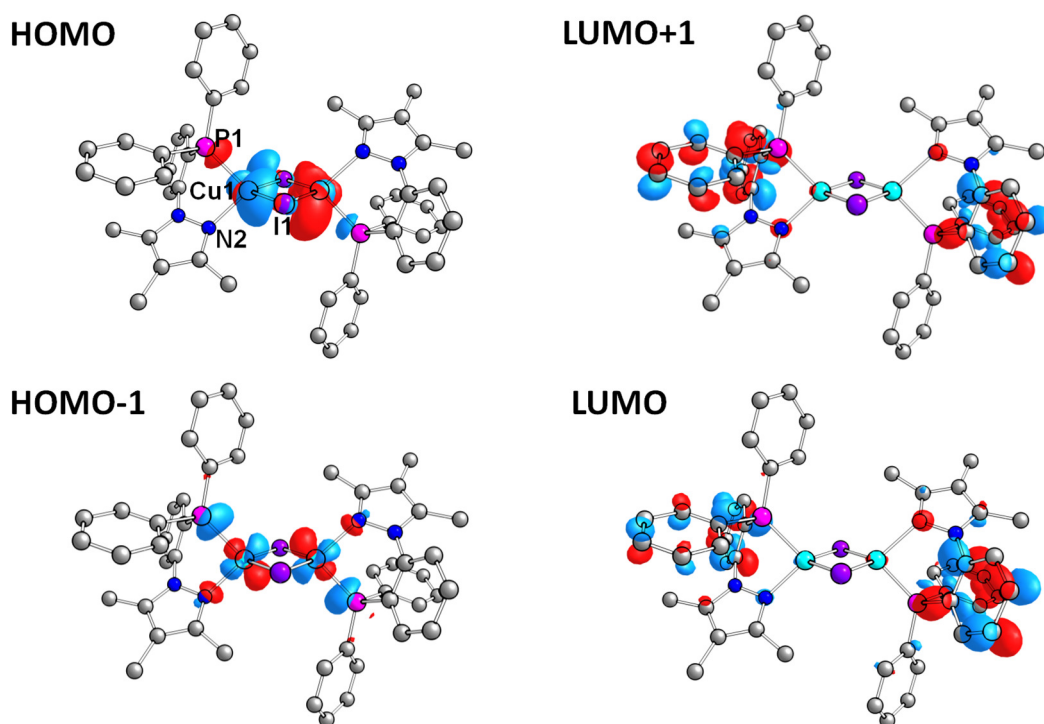


Abb. 2.3.4: Mittels *DFT*-Rechnungen berechnete Grenzorbitale von $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**) (PBE/def2-TZVPP).

Mit diesen Resultaten im Hintergrund wurden photophysikalische Messungen von ALEXANDER SCHINABECK an der Universität Regensburg durchgeführt. Im Fokus der Untersuchungen standen vor allem die Komplexe $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)_2]$ (**7-I**) und $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**), die bereits unter Einstrahlung einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) eine gut sichtbare blaue beziehungsweise grüne Lumineszenz zeigten.

Die photophysikalischen Messungen offenbarten typische Eigenschaften von TADF-Emittern: Für den Komplex **8-I** konnte neben der Rotverschiebung des Emissionsspektrums von 512 nm (300 K) auf 542 nm (77 K) auch eine deutliche Verringerung der Emissionsabklingdauer τ von 82 μs (77 K) auf 10 μs (300 K) nachgewiesen werden bei gleichzeitiger Erhöhung der radiativen Rate k_r um den Faktor 100 (Abb. 2.3.5).

Diese drei Effekte sind auf das Auftreten der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) zurückzuführen, welche bei 300 K auftritt. Wie bereits beschrieben, erfährt das Emissionsspektrum eine Blauverschiebung durch die thermische Konvertierung der T_1 -Zustände in den energetisch höheren S_1 -Zustand. Parallel verringert sich durch das Auftreten der Fluoreszenz gegenüber der bei 77 K vorherrschenden Phosphoreszenz die Emissionsabklingzeit und die radiativen Raten nehmen zu. Die Quantenausbeuten Φ_{PL} der Komplexe **7-I** und **8-I** lagen dabei mit 0.17 und 0.43 im moderaten Bereich.

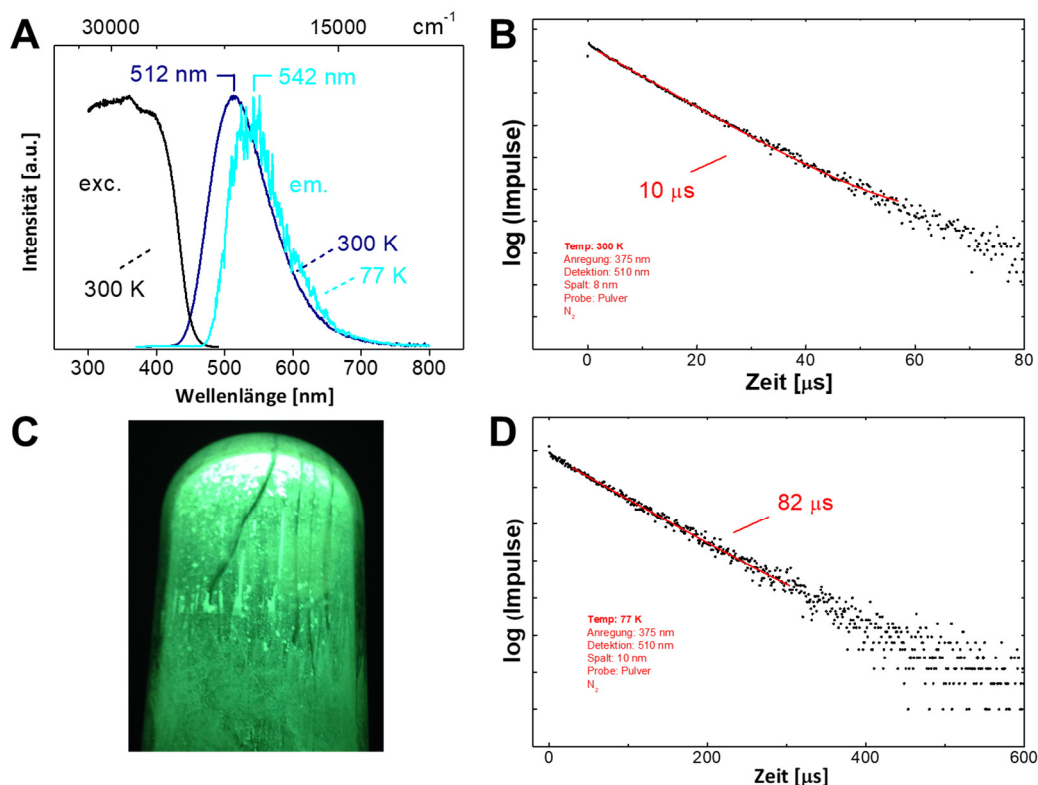


Abb. 2.3.5: Zusammenfassung der photophysikalischen Messungen für $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (8-I). Anregungs- und Emissionsspektrum bei 77 und 300 K (A), Lebensdauer bzw. Abklingzeit τ bei 300 K (B), Emissionsfarbe (C), Lebensdauer bzw. Abklingzeit τ bei 77 K (D).⁵⁵

Zusammenfassend wurde im Rahmen der Masterarbeit eine in diesem Fachgebiet neue Substanzklasse eingeführt, welche Potential hinsichtlich einer Weiterentwicklung als TADF-Emitter für die OLED-Anwendung hat.

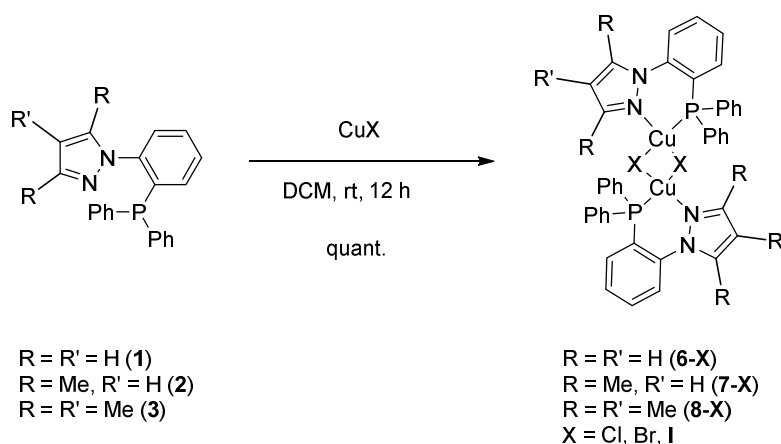
Auf Basis der damals verfügbaren Daten konnten allerdings einige Sachverhalte nicht erklärt werden. So zeigten die drei diskutierten Verbindungen $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (6-I), $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)_2]$ (7-I) und $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (8-I) keine Korrelation zwischen Substitutionsmuster und Emissionseigenschaften. Ebenso konnte kein Zusammenhang zwischen der Struktur – ob *butterfly* oder *diamond core* -Struktur- und den Emissionseigenschaften gefunden werden.

Zur Klärung der offenen Diskussionspunkte, wurden die Ergebnisse aus der Masterarbeit im Rahmen der Dissertation nochmals aufgegriffen und durch ausführliche strukturelle Bestimmungen und quantenchemische Rechnungen eingehender untersucht.

2.4 Dinukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit 1-Phenyl-1*H*-pyrazolophosphan-Liganden

2.4.1 Synthese

Wie auch in der Masterarbeit, wurde die Synthese der Cu(I)-Komplexe durch eine Umsetzung des jeweiligen Liganden mit dem jeweiligen Cu(I)-Halogenid im Verhältnis 1:1 erreicht. Ein leichter Überschuss des Liganden führte in einer quantitativen Umsetzung zum gewünschten Komplex und ließ sich durch Waschen mit Diethylether (Et₂O) entfernen.



Schema 2.4.1.1: Synthesestrategie der dinuklearen/ dimeren Cu(I)-Halogenid-Komplexe.

Ein Wechsel des verwendeten Lösungsmittels von Acetonitril (MeCN) zu Dichlormethan (DCM) führt gezielter zum gewünschten dimeren Produkt. Im Rahmen der Masterarbeit wurden durch die Reaktionsführung in Acetonitril teilweise Produktmischungen beobachtet. Dabei bildeten sich bei der Reaktion in Acetonitril sowohl mononukleare Spezies der Zusammensetzung [LCuX(MeCN)] ($L = \mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}$) als auch der dinukleare Komplexe. Eine Trennung der beiden Spezies war nicht möglich, da beide Produkte vergesellschaftet aus der Acetonitril-Reaktionslösung ausfielen. Ein Vorliegen unterschiedlicher Spezies konnte unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) beobachtet werden, da sich die beiden Spezies von der Farbe der Lumineszenz deutlich unterschieden. Durch die Reaktionsführung in Dichlormethan konnte dies unterbunden werden.

Im Rahmen der Doktorarbeit erfolgte eine komplette Reproduktion der Ligandsynthesen und Cu(I)-Komplexe, um eine vollständige Charakterisierung durch Kernspinresonanzspektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse zu erreichen.

2.4.2 Strukturelle Beschreibung

Um einen Zusammenhang zwischen dem Substitutionsmuster der Liganden, der Wahl des Halogenids und der Struktur der Komplexe (*diamond core* vs. *butterfly core*) herzustellen, wurde eine umfassende strukturelle Studie mittels Kristallstrukturanalyse (XRD) durchgeführt. Die Kristalle wurden hierbei durch Übersichten einer Dichlormethan- oder Chloroform-Lösung der Komplexes mit Diethylether erhalten. Die Angaben über Kristallsystem, Raumgruppe und Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle sind in Tabelle 2.4.2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.4.2.1: Zusammenfassung der Angaben über Kristallsystem, Raumgruppe und Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle für **6-X**, **7-X** und **8-X**.

Verbindung	Cl	Br	I
6	orthorhombisch, $Pbca$, $Z = 8$	monoklin, $C2/c$, $Z = 8$	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
7	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$
8	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 8$	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$

In Abbildung 2.4.2.1 sind die neun Molekülstrukturen der dinuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexe gegenübergestellt. Die Strukturen wurden so angeordnet, dass Komplexe mit gleichen Halogenid-Atomen in den gleichen Spalten zu finden sind und Komplexe mit gleichen Liganden in derselben Zeile. Beim Betrachten der Molekülstrukturen fällt zunächst auf, dass sieben von neun Verbindungen eine *diamond core*-Struktur aufweisen, während lediglich zwei Komplexe in einer leicht gewinkelten *butterfly core*-Struktur vorliegen. Dabei besitzen alle Verbindungen mit *diamond core*-Struktur eine zentrosymmetrische Struktur. Die Strukturen der Komplexe **7-X** und **8-X** mit methylsubstituierten Liganden zeigen durchweg eine *diamond core*-Struktur. Dies ist maßgeblich auf die repulsiven COULOMB-Wechselwirkungen der sich zugewandten Methyl- und Phenylsubstituenten der gegenüberliegenden Liganden zurückzuführen, welche bei einer Abwinklung des Cu_2X_2 -Kerns aufgrund der sich näherkommenden Substituenten zunimmt. Als Beispiel sei hier der Abstand der, sich am nächsten befindlichen Kohlenstoffatome der Methyl- und Phenyl-Gruppe genannt, der mit 3.424(1) Å nur minimal über der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (3.4 Å) liegt.

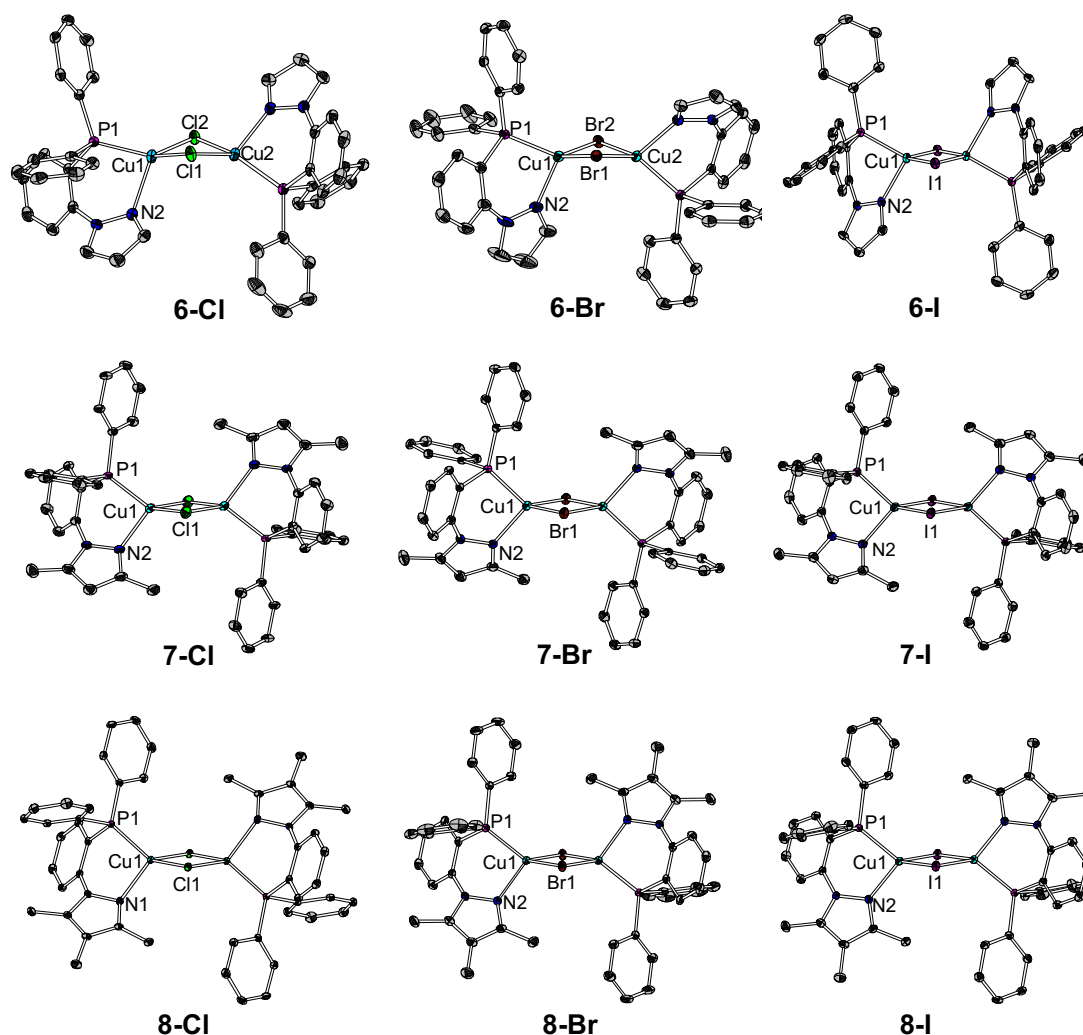


Abb. 2.4.2.1: Molekülstrukturen der dinuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexe. Von links nach rechts: Cu(I)-Chlorid-Komplexe, Cu(I)-Bromid-Komplexe und Cu(I)-Iodid-Komplexe; von oben nach unten: Komplexe mit den Liganden H_3pzPPh_2 (1), $\text{Me}_2\text{pzPPh}_2$ (2) und $\text{Me}_3\text{pzPPh}_2$ (3) (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt, thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet).

Bei der Betrachtung der obersten Reihe der Matrix, mit den Cu(I)-Komplexen **6-X** wird deutlich, dass die Abstoßung zwischen den Liganden untereinander, sowie zwischen den Liganden und den Halogenid-Atomen geringer ist und sowohl eine Abwinklung, als auch eine Verzerrung des Cu_2X_2 -Kerns möglich ist. In diesem Zusammenhang wird in der folgenden Tabelle (2.4.2.2) explizit auf die Cu-Cu- und X-X-Abstände, sowie auf die Cu-X-Cu-Winkel der neun Molekülverbindung eingegangen.

Tab. 2.4.2.2: Cu-Cu- und X-X-Abstände [Å], sowie Cu-X-Cu-Winkel [°] der untersuchten Cu(I)-Komplexe **6-X**, **7-X** und **8-X**.

Verbindung		Cu-Cu [Å]	X-X [Å]	Cu-X-Cu [°]
[CuCl(H ₃ pzPPh ₂)] ₂	6-Cl	3.051(5)	3.477(6)	81.2(3), 81.5(3)
[CuBr(H ₃ pzPPh ₂)] ₂	6-Br	2.894(7)	3.961(5)	72.5(1), 71.1(1)
[CuI(H ₃ pzPPh ₂)] ₂	6-I	2.573(5)	4.577(7)	58.7(1)
[CuCl(Me ₂ pzPPh ₂)] ₂	7-Cl	3.051(6)	3.590(8)	80.7(3)
[CuBr(Me ₂ pzPPh ₂)] ₂	7-Br	3.107(6)	3.865(5)	77.6(1)
[CuI(Me ₂ pzPPh ₂)] ₂	7-I	3.162(5)	4.249(5)	73.3(1)
[CuCl(Me ₃ pzPPh ₂)] ₂	8-Cl	3.159(7)	3.522(6)	83.8(2)
[CuBr(Me ₃ pzPPh ₂)] ₂	8-Br	3.065(7)	3.867(7)	76.8(1)
[CuI(Me ₃ pzPPh ₂)] ₂	8-I	3.147(6)	4.238(6)	73.2(1)

Auch bei dem Vergleich der Cu₂X₂-Abstände von [CuX(Me₂pzPPh₂)]₂ (**7-X**) und [CuX(Me₃pzPPh₂)]₂ (**8-X**) zeigt sich, dass die beiden Komplexsysteme aufgrund ähnlicher Substitutionsmuster und damit einhergehenden vergleichbaren repulsiven Wechselwirkungen, ähnliche Strukturen besitzen. Die gemessenen Cu-Cu-Abstände der Verbindungen **7-X** und **8-X** liegen mit 3.051(5) – 3.162(5) Å deutlich über denen vergleichbarer Systeme, was auf die abstoßenden Wechselwirkungen der gegenüberliegenden Liganden zurückzuführen ist. So zeigen beispielsweise Komplexe der Art [Cu₂X₂(P[^]N)₃]^{4,5,50} Cu-Cu-Abstände von 2.720(6) - 2.771(8) Å (Abb.2.4.2.2, **A**).

Anders ist dies bei den Komplexen mit dem unsubstituierten Liganden-Gerüst. Hier zeigt sich mit zunehmender Größe des Halogenids eine Abnahme des Cu-Cu-Abstands, bei gleichzeitiger Zunahme des X-X-Abstands. Während die Abstände bei [CuCl(H₃pzPPh₂)]₂ (**6-Cl**) noch in dem Bereich der substituierten Cu(I)-Chlorid-Komplexe liegen, weichen die Werte für die Cu(I)-Iodid-Komplexe stark voneinander ab. Für die Komplexe [CuX(PNMe₂)]₂ (**B**) werden beispielsweise Cu-Cu-Abstände von 2.559(1) - 2.983(1) Å gefunden. Ebenso nimmt der Abstand dort in der Reihe Cl > Br > I ab (Abb. 2.4.2.2, **B**).² Besonders ist in diesem Zusammenhang, dass bei **6-Cl** und **6-Br** eine Abwinklung zur *butterfly core*-Struktur stattfindet, bei **6-I** jedoch nicht. Die Verzerrung des Cu₂X₂-Gerüsts mit zunehmender Größe des Halogenids äußert sich auch in den Cu-X-Cu-Bindungswinkeln. Diese nehmen von **6-Cl** (81.2(1)-81.5(1)°) zu **6-I** (58.7(1)°) stark ab und liegen deutlich unterhalb von 90°. Eine Korrelation der abnehmenden Cu-X-Cu-Bindungswinkel mit der steigenden Ordnungszahl aufgrund der abnehmenden Hybridisierung und des wachsenden *p*-Charakters der bindenden Halogenid-Orbitale kann somit nicht als maßgeblicher Grund gesehen werden.⁵⁶

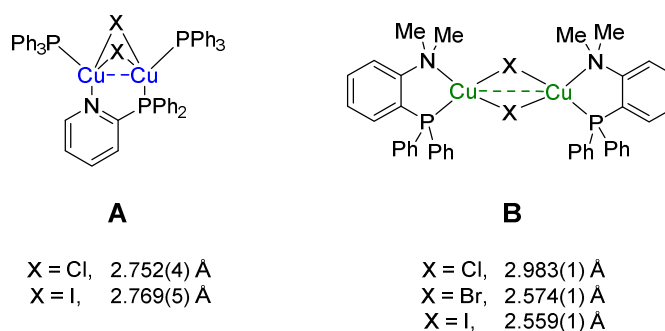


Abb. 2.4.2.2: Dimere Cu(I)-Halogenid-Komplexe.^{2,4,5,57} Neben den Strukturen der Verbindungsklassen sind die Cu-Cu-Abstände der unterschiedlichen Cu(I)-Halogenid-Komplexe aufgeführt.

SOLOVEICHIK *et al.* untersuchten den Einfluss der Halogenid-Liganden auf die Struktur und die Cu-Cu-Abstände (-Bindungslängen) bei trigonal-planar koordinierten Cu(I)-Halogenid-Dimeren. Dabei zeigte sich, dass für Cu(I)-Halogenid-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\mu\text{-X})(\text{PCy}_3)]_2$ eine Cu-Cu-Wechselwirkung die koordinativ-ungesättigten Cu(I)-Atome stabilisiert. Dieses Verhalten ist dabei maßgeblich auf den, durch die geschlossene d^{10} -Elektronenschale erzeugten elektronischen Charakter des Cu(I)-Ions zurückzuführen, welches Eigenschaften zwischen Übergangsmetall- und Hauptgruppenchemie aufweist.⁵⁸ Durch die eher diffusen s - und p -Orbitale des Cu(I)-Atoms wird neben den konventionellen Cu-X-Orbitalüberlappungen auch eine direkte Überlappung der Cu(I)- und Cu(I)-Orbitale ermöglicht, welche zu Ersteren in Konkurrenz stehen. Die gleichzeitige Beteiligung der selben Atomorbitale an der Cu-X- als auch der Cu-Cu-Bindung mit unterschiedlichen Beiträgen macht eine Vorhersage der letztendlichen Geometrie des Komplexes unmöglich.⁵⁸

Mit zunehmendem Donor-Charakter des Halogenids wird auch eine Cu-Cu-Wechselwirkung günstiger. Hierdurch lassen sich beispielsweise die abnehmenden Cu-Cu-Abstände trotz größer werdendem Halogenid erklären. Darüber hinaus begünstigen schwache π -Donor-Liganden oder Liganden mit π -Akzeptor-Charakter wie Phosphine die Cu-Cu-Bindung.⁵⁸

Zwar handelt es sich bei dem hier diskutierten Komplexsystem nicht um trigonal-planare Cu(I)-Halogenid-Dimere, dennoch zeigen sowohl **6-X** als auch das Beispiel **B** ein ähnliche Eigenschaften.² Analog wird dieses Verhalten auch bei weiteren verzerrt-tetraedrischen Cu(I)-Halogenid-Dimeren beobachtet.⁴⁹

Bei dem hier betrachteten Komplex $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**6-I**) müssen aber auch sterische Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. So könnte die Abwinklung durch die zunehmende Abstoßung zwischen den Halogenid-Atomen und dem Ligandengerüst zunehmend gehindert

werden. Hierfür spricht eine Abnahme des Diederwinkels des Cu_2X_2 -Kerns, welche sich bereits bei den entsprechenden Komplexen mit Chlor (17.6°) und Brom (13.9°) andeutet.

Eine weitere Ursache könnte ein Packungseffekt im Kristall sein. Betrachtet man einen Ausschnitt aus der Kristallpackung (drei benachbarte Moleküle) so wird deutlich, dass die Phenylpyrazol-Einheiten der benachbarten Atome direkt in die Lücke des Cu_2X_2 -Kerns orientiert sind (Abb. 2.4.2.3). Die sterische Abstoßung zwischen den beiden Liganden des Komplexes, welche zusätzlich repulsive Wechselwirkungen mit den Phenylpyrazol-Einheiten der benachbarten Komplexe aufbauen, dürften eine Abwinklung weitestgehend unterdrücken.

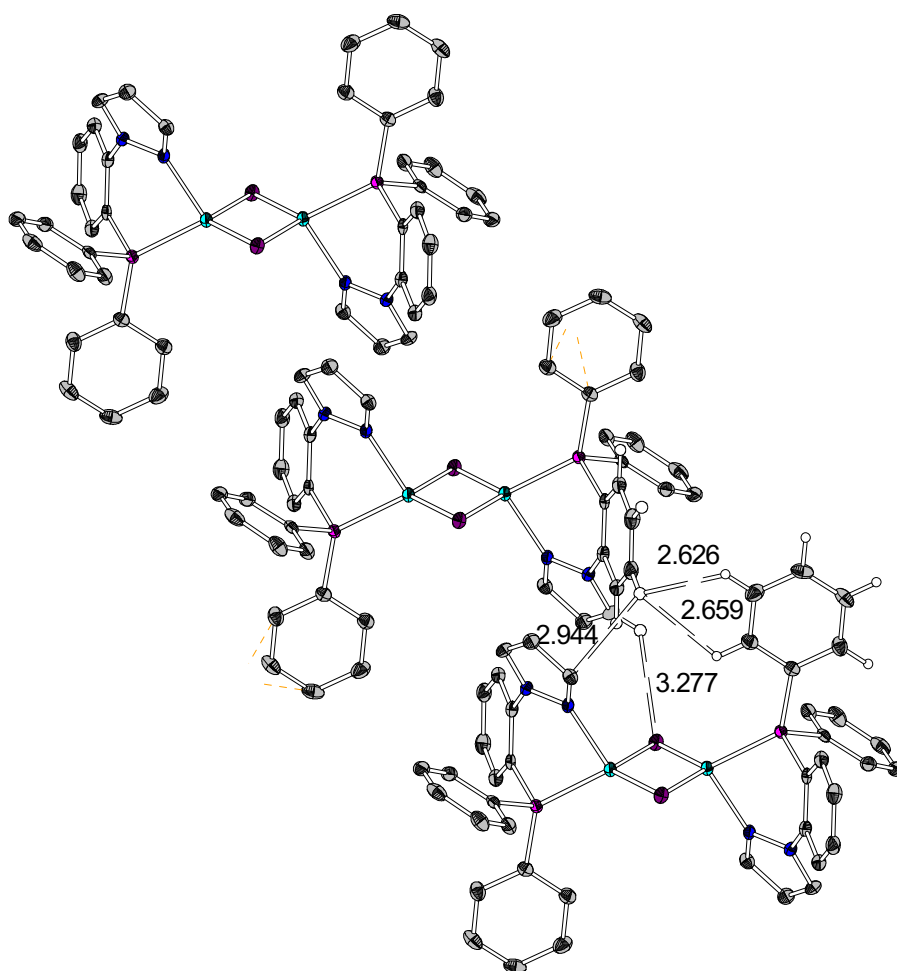


Abb. 2.4.2.3: Ausschnitt aus der Kristallpackung von **6-I** (die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

2.4.3 Quantenchemische Rechnungen

Für einen tieferen Einblick in die Natur der photophysikalisch relevanten Zustände und elektronischen Übergänge wurden durch MARIUS KLEIN *TD-DFT*- und *DFT*-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden für die beiden, als Modellsysteme gewählten Verbindungen $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**6-I**) und $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**8-I**) mittels *DFT*-Rechnungen die Grundzustände S_0 berechnet. Für Komplex **8-I** wurde zudem durch *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen der T_1 - und S_1 -Zustand berechnet, sowie die energetische Lage der Grenzorbitale. Als Funktional diente PBE⁵⁹ und als Basissatz def2-TZVPP.^{60,61} Darüber hinaus wurden von den optimierten Strukturen Frequenzrechnungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob es sich dabei um Minima auf der Potentialhyperfläche (*PES*, engl. *potential energy surface*) handelt. Die H-Atome wurden in allen Abbildungen, abgesehen von der Abbildung der VAN-DER-WAALS-Radien, der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Durch eine kritische Betrachtung der Ergebnisse der Rechnungen sollen folgende Punkte diskutiert werden:

- der Vergleich der optimierten S_0 -Strukturen mit den kristallographischen Daten,
- der Einfluss der Torsion entlang der Phenylpyrazol-Bindung auf die photophysikalischen Eigenschaften,
- strukturelle Änderung bei Anregung (optimierter T_1 - und S_1 -Zustand).

Zunächst soll eine Gegenüberstellung der optimierten S_0 -Strukturen von Verbindung **6-I** und **8-I** und den entsprechenden Kristallstrukturen, in Form einer Auswahl an Bindungslängen und Winkeln erfolgen (Abb. 2.4.3.1 und Tab. 2.4.3.1).

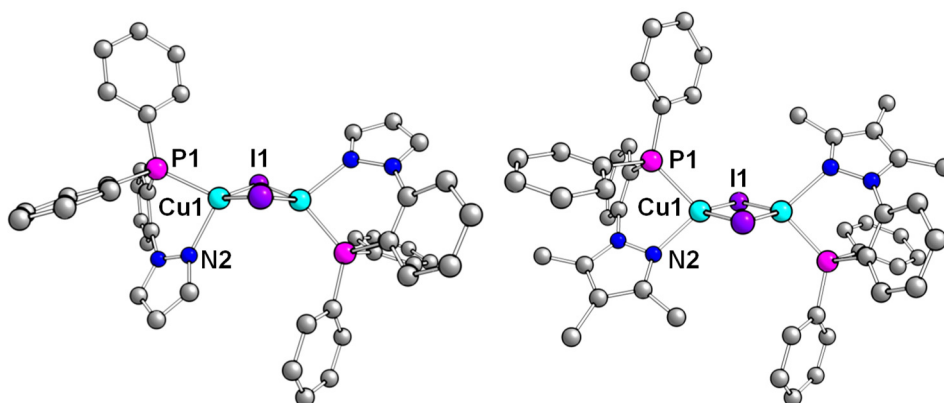


Abb. 2.4.3.1: Darstellung der beiden optimierten S_0 -Zustände für $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**6-I**, links) und $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**8-I**, rechts) (PBE/def2-TZVPP).

Bei dem Vergleich der Werte zeigt sich größtenteils eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte für die S_0 -Zustände und die gemessenen Werte der Kristallstrukturen. Besonders hinsichtlich der Ligand-Cu(I)-Bindungen und -winkel sind nur minimale Abweichungen zu finden (Tabelle 2.4.3.1). Die Abweichungen der berechneten und gemessenen Werte für **8-I** sind vorrangig innerhalb des Cu_2I_2 -Kerns zu finden. Der gemessene Cu1-Cu2-Abstand ist mit 3.147(1) Å deutlich länger als der berechnete (2.654 Å), während der I1-I2-Abstand mit 4.238(1) Å etwa 0.4 Å kleiner ist, als der berechnete mit 4.601 Å. Den Rechnungen zu Folge scheint auch hier eine cuprophile Wechselwirkungen bevorzugt zu sein, da der Abstand der beiden Cu(I)-Atome auch hier deutlich unterhalb der VAN-DER-WAALS-Radien liegt (2.8 Å).

Tab. 2.4.3.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Kristallstrukturen und optimierten S_0 -Zustände von **6-I** und **8-I**.

	[CuI(H ₃ pzPPh ₂)] ₂ (6-I)		[CuI(Me ₃ pzPPh ₂)] ₂ (8-I)	
	XRD	S_0 (ber.)	XRD	S_0 (ber.)
Cu1-P1	2.232(1)	2.234	2.224(1)	2.254
Cu1-N2	2.095(1)	2.102	2.105(1)	2.136
Cu1-I1	2.670(1)	2.664	2.660(1)	2.662
Cu1-I2	2.579(1)	2.643	2.612(1)	2.652
Cu1-Cu2	2.573(1)	2.598	3.147(1)	2.654
I1-I2	4.577(1)	4.576	4.238(1)	4.601
P1-Cu1-N2	110.5(2)	88.2	92.2(1)	89.7
I1-Cu1-I2	121.3(1)	119.2	119.6(1)	119.9
P1-Cu1-I1	110.5(1)	107.6	106.8(1)	107.7
N2-Cu1-I2	107.5(1)	103.7	117.1(1)	114.4
Cu1-I1-Cu2-I2	0.0(1)	15.5	0.0(1)	0.6

Im Vergleich dazu zeigt sich bei der Betrachtung der Werte für **6-I** eine deutliche Abweichung zwischen Molekül- und optimierter Struktur. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits ausführlich beschrieben, liegt die gemessene Molekülstruktur in einer *diamond core*-Struktur vor. Die optimierte S_0 -Struktur zeigt jedoch einen Diederwinkel des Cu_2I_2 -Kerns um 15.5 °. Zwar reiht sich dieser Wert nicht in den beschriebenen Trend für die entsprechenden CuCl- (**6-Cl**) und CuBr-Komplexe (**6-Br**) ein (17.6 ° bzw. 13.9 °), befindet sich jedoch in einer vergleichbaren Größenordnung. Daraus lässt sich rückschließen, dass ein Packungseffekt innerhalb des Kristalls für die unterbundene Abwinklung verantwortlich zu sein scheint.

Ein weiteres Indiz hierfür findet sich bei der Betrachtung der Bindungslängen, Abstände und Winkel der gemessenen und berechneten Struktur. Dabei zeichnen sich die Werte durch eine

hohe Übereinstimmung aus, besonders bei der Betrachtung der Cu-Cu-Abstände (gem. 2.573(1) Å vs. ber. 2.598 Å) und I-I-Abstände (gem. 4.577(1) Å vs. ber. 4.576 Å). Dementsprechend sollte auch die Molekülstruktur, bei Vorliegen einer weniger rigiden Umgebung, abgewinkelt sein.

Der größte Unterschied zwischen Molekül- und S_0 -Struktur findet sich in dem P-Cu-N-Bindungswinkel, welcher bei der gemessenen Struktur mit 110.5(1) ° deutlich stumpfer ist, als bei der berechneten Struktur (88.2 °). Dieser resultiert aus einer stärker verdrehten Pyrazol-Phenyl-Bindungsachse (gem. 45.8 ° vs. ber. 44.0 °) und somit einem minimal größeren Bisswinkel der Liganden.

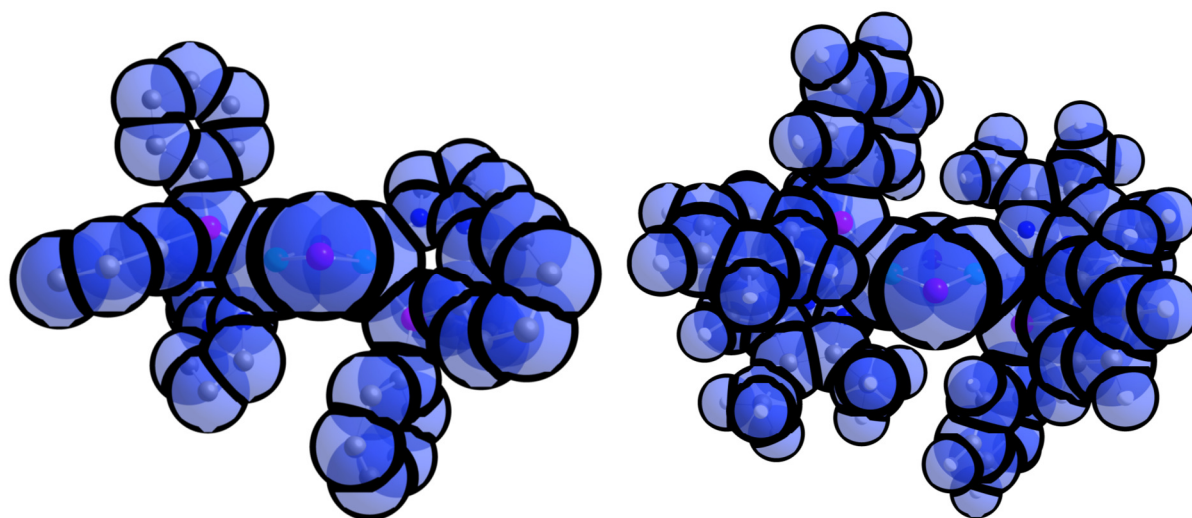


Abb. 2.4.3.2: Darstellung der VAN-DER-WAALS-Radien von $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**6-I**, links) und $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**, rechts) (PBE/def2-TZVPP).

Eine ergänzende Betrachtung der VAN-DER-WAALS-Radien der beiden S_0 -Strukturen offenbart ebenfalls den erhöhten Freiheitsgrad der Verbindung **6-I** gegenüber **8-I** hinsichtlich einer Abwinklung entlang der I-I-Achse (Abb. 2.4.3.2) und kann als weiteres Indiz für einen Packungseffekt herangezogen werden.

Hinsichtlich des in Abschnitt 2.2 angesprochenen Fehlens eines Trends zwischen Substitutionsmuster und Emissionswellenlänge bzw. -farbe, soll im Folgenden kurz auf den möglichen Einfluss des Phenylpyrazol-Torsionswinkels eingegangen werden.

Wie beschrieben, konnte im Rahmen der Masterarbeit kein konsistenter Zusammenhang zwischen der Emissionswellenlänge und dem Substitutionsmuster hergestellt werden. So hätte bei zunehmender Substitution der Protonen durch Methyl-Gruppen eine Blauverschiebung des Substitutionsmusters, aufgrund des +I-Effekt der Methyl-Gruppen auftreten müssen. Tatsächlich beobachtet man jedoch für $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**6-I**) eine orangefarbene, für $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)_2]$ (**7-**

I) eine blaue und für $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**) eine grüne Emission. Die Berechnung der Grenzorbitale für Verbindung **6-I** und **8-I** könnte hierfür eine Erklärung liefern.

Eine Betrachtung der dargestellten LUMOs der beiden Verbindungen **6-I** und **8-I** offenbart, dass die Pyrazol-Teile der Phenylpyrazol-Einheiten (Abb. 2.4.3.3; blauer Kasten) unterschiedliche Beiträge zu den LUMOs liefern. Während bei Verbindung **6-I** eine Konjugation des kompletten Phenylpyrazols besteht und somit eine Beteiligung beider Aromaten vorliegt, ist die Konjugation bei **8-I** geschwächt, sodass die Beteiligung des Pyrazol-Teils deutlich geringer ist. Dies spiegelt sich auch in den Torsionswinkeln N2-N1-C6-C7 wieder (Abb. 2.4.3.3). Hier zeigt sich bei den optimierten Strukturen ein deutlicher Unterschied von **6-I** (44.0°) gegenüber **8-I** (64.5°). Dieser Unterschied kann ebenfalls in abgeschwächter Form in den Molekülstrukturen gefunden werden (45.8° vs. 57.6°). In dem hier betrachteten Fall kann man somit die Rotverschiebung der Emission von Verbindung $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**6-I**) zu $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**) auf eine Vergrößerung des konjugierten Systems und damit eine Absenkung der Energie des am Übergang beteiligten π -Systems zurückführen.

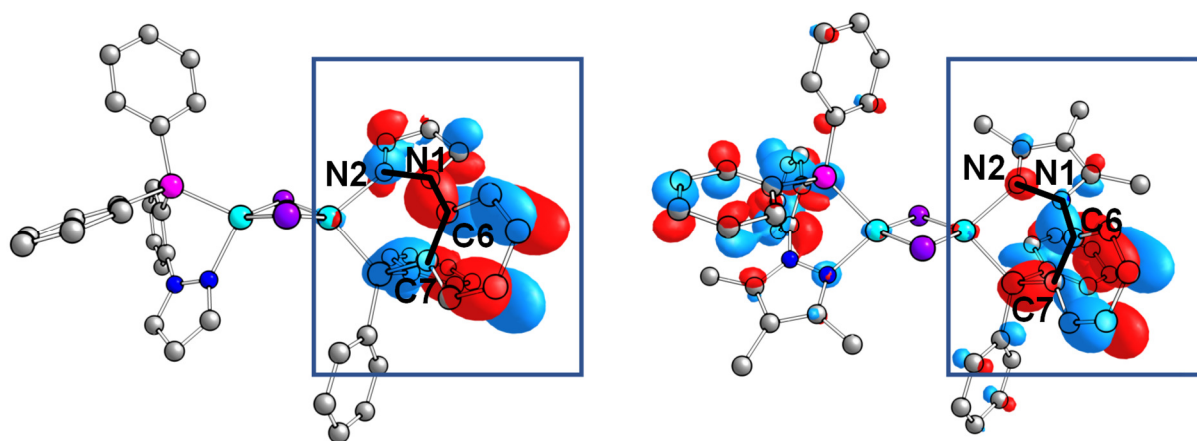


Abb. 2.4.3.3: LUMOs von $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**6-I**, links) und $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**, rechts). Besonderer Fokus liegt auf der Phenylpyrazol-Einheit und dem Torsionswinkel N2-N1-C6-C7 (PBE/def2-TZVPP).

Im letzten Teil dieses Abschnitts wird die strukturelle Änderung des Modellsystems **8-I** bei Anregung des Moleküls untersucht. Hierfür wurden neben der S_0 -Struktur auch die T_1 - und die S_1 -Struktur durch MARIUS KLEIN berechnet.

Die folgende Abbildung und Tabelle zeigt einen Vergleich der S_0 -, T_1 - und S_1 -Struktur von **8-I**.

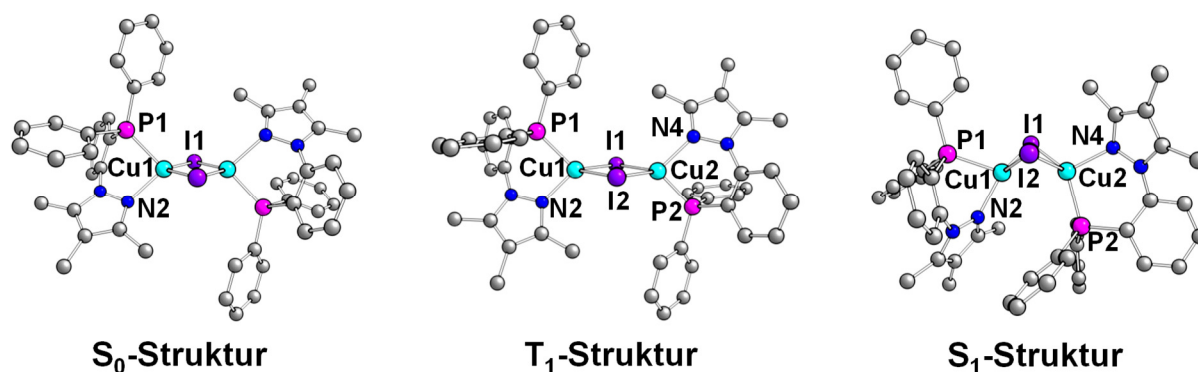


Abb. 2.4.3.4: Optimierte Molekülstrukturen (S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustand) des Komplexes $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**) (PBE/def2-TZVPP).

Der Vergleich der in Abbildung 2.4.3.4 und Tabelle 2.4.3.2 dargestellten Strukturen weist auf den ersten Blick markante Unterschiede, besonders zwischen dem S_0 - und S_1 -Zustand auf. Daneben zeigt ein Vergleich von S_0 - und T_1 -Zustand nur geringe Unterschiede.

Tab. 2.4.3.2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] des S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustands von $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (**8-I**).

	S_0	T_1	S_1
Cu1-P1	2.254	2.237	2.267
Cu1-N2	2.136	2.042	2.078
Cu1-I1	2.662	2.660	2.618
Cu1-I2	2.652	2.621	2.612
Cu2-I1	2.662	2.660	2.817
Cu2-I2	2.652	2.621	2.692
Cu1-Cu2	2.654	3.407	2.558
I1-I2	4.601	4.036	4.316
P1-Cu1-N2	89.7	92.8	81.6
I1-Cu1-I2	119.9	99.7	111.6
P2-Cu2-N4	89.7	92.8	102.1
I1-Cu2-I2	119.9	99.7	103.1
Cu1-I1-Cu2-I2	0.6	0.0	46.2

Im Wesentlichen verändern sich beim Übergang von der S_0 - in den T_1 -Zustand nur die Bindungslängen und -winkel, sowie Abstände des Cu_2I_2 -Kerns. Der Cu-Cu-Abstand verlängert sich von 2.654 \AA auf 3.407 \AA , bei gleichzeitiger Verringerung des I-I-Abstands von 4.601 \AA auf 4.036 \AA . Die Form des Cu_2I_2 -Kerns nähert sich dabei, ausgehend von einer rhombischen Form, einer quadratischen Form an. Der Diederwinkel verändert sich dabei kaum (0.6 $^\circ$ im S_0 -Zustand vs. 0.0 $^\circ$

im T_1 -Zustand). Erstaunlicherweise nähern sich die Werte für die Bindungslängen, -winkel und Abstände im T_1 -Zustand denen der gemessenen Molekülstruktur an. So sind die Abweichung des Cu-Cu-Abstands und des I-I-Abstands im T_1 -Zustand (3.407 Å; 4.036 Å) gegenüber der Molekülstruktur (3.147(1) Å; 4.238(1) Å) deutlich geringer.

Bei dem Übergang in den S_1 -Zustand wird die Struktur deutlich stärker verzerrt. So zeigt sich nun eine *butterfly core*-Struktur mit einer Abwinklung von 46.2° entlang der I-I-Achse. Besonders interessant ist, dass sich das Molekül unsymmetrisch verzerrt. So unterscheiden sich sowohl die P-Cu-N-Winkel (P1-Cu1-N2 81.6° ; P2-Cu2-N4 102.1°), als auch die I-Cu-I-Winkel (I1-Cu1-I2 111.6° ; I1-Cu2-I2 103.1°) deutlich. Ebenso zeigen die Cu2-I-Bindungen deutlich unterschiedliche Werte (Cu2-I1 2.817 Å, Cu2-I2 2.692 Å; S_0 : Cu2-I2 2.652 Å, Cu2-I1 2.662 Å). Die beiden Liganden zeigen eine, zueinander unterschiedliche, unsymmetrische Koordination der Cu(I)-Atome (Tab. 2.4.3.2).

Ein Erklärungsversuch dieser Beobachtung erfolgt über die Betrachtung der Grenzorbitale des S_1 -Zustands. Bei dem Übergang eines Elektrons vom HOMO in das LUMO des Grundzustands, wird das Molekül in den angeregten T_1 -/ S_1 -Zustand versetzt. Dabei werden die beiden Grenzorbitale, vormals HOMO und LUMO, in SOMO-1 und SOMO (einfach besetztes Molekülorbital, engl. *single occupied molecular orbital*) überführt (Abb. 2.4.3.5). Das SOMO-1 befindet sich dabei weiterhin auf dem Cu_2I_2 -Kern, besitzt aber auch Anteile an einem Liganden (Abb. 2.4.3.5, rechts unten).

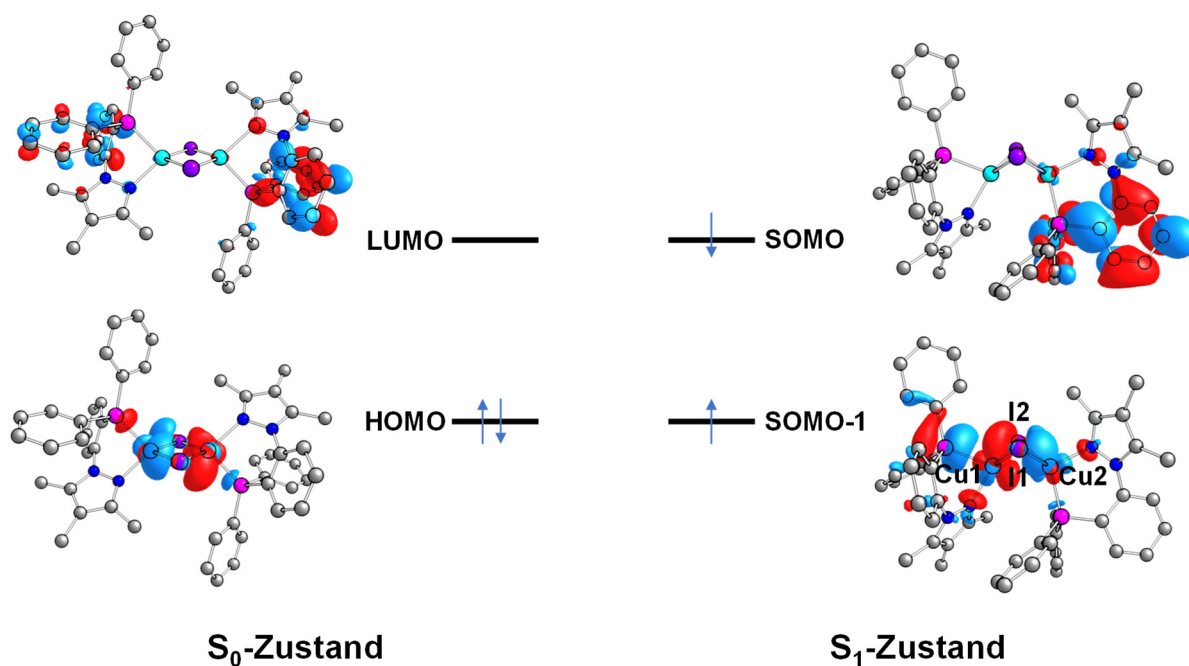


Abb. 2.4.3.5: Die am Übergang beteiligten Grenzorbitale des S_0 - (HOMO, LUMO) und S_1 -Zustands (SOMO-1, SOMO) (PBE/ def2-TZVPP).

Das SOMO ist hauptsächlich auf dem anderen Liganden lokalisiert (Abb. 2.4.3.5, rechts oben). Da beide Molekülorbitale durch ein ungepaartes Elektron besetzt sind, stoßen sie sich aufgrund von COULOMB-Wechselwirkungen voneinander ab. Dies bewirkt eine Verlängerung der Bindungslängen entlang der Grenzlinie beider MOs, welche sich auf den Cu-P- und Cu-N-Bindungen befindet. Ebenso könnte die Abwinklung des Moleküls darauf zurückgeführt werden, da sich hierdurch der Abstand der Halogenide zu dem P2-Atom- beide sind an jeweils einem der SOMO beteiligt- von 3.976 Å auf 4.104 Å vergrößert (Abb. 2.4.3.5).

Auf Basis der durchgeführten strukturellen und quantenchemischen Studien lassen sich nun Einflüsse der bisherigen Substitutionen und Modifikationen auf das System abschätzen.

Die eingeführten Methyl-Gruppen bewirken dabei zwei Effekte. Auf der einen Seite lässt sich durch den +I-Effekt ein Tuning der Emissionsfarbe erreichen. Ein konsistenter Trend ergibt sich hierbei jedoch nicht, da die Torsion des Phenylpyrazol-Teils, um die N2-N1-C6-C7-Achse ebenfalls einen Einfluss auf die Emission hat. Vermutlich lässt sich auch hier eine Verdrehung durch erhöhte Rigidität innerhalb der Komplexe unterdrücken.

Auf der anderen Seite führen eingeführte Methyl-Gruppen im Grundzustand zu einer effektiven Unterdrückung der Abwinklung entlang der I-I-Achse des Cu₂I₂-Kerns. Dennoch indizieren die quantenchemischen Rechnungen, dass selbst die methylysubstituierten Komplexe im S₁-Zustand eine Abwinklung und somit eine deutliche Verzerrung der Struktur vollziehen.

Da die photophysikalischen Messungen darauf hinweisen, dass es sich bei der untersuchten Substanzklasse um TADF-Emitter-Materialien handelt, ist der S₁-Zustand maßgeblich an der Emission beteiligt. Eine starke strukturelle Verzerrung, die sowohl Abwinklungen als auch Bindungslängenänderungen beinhaltet, eröffnet Pfade für eine strahlungslose Desaktivierung der angeregten Zustände und ist somit einer der Hauptfaktoren für eine Verringerung der Effizienz in Form geringerer Quantenausbeuten (Φ_{PL}).

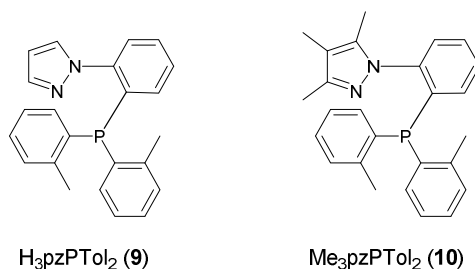
In den weiteren Abschnitten soll nun eine Modifikation der Substanzklasse erfolgen. Dabei sollen folgende Modifikationen durchgeführt werden:

- Unterdrückung der Abwinklung durch weitere Erhöhung der Rigidität des Ligandengerüsts, mittels Einführen von Methyl-Funktionen an dem Diphenylphosphinyl-Substituenten,
- Unterdrückung der Abwinklung durch Substitution der Halogenide durch Thiolate und Selenolate, sowie das damit einhergehende Emissionstuning.

2.5 Dinukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit sterisch-gehinderten 1-Phenyl-1*H*-pyrazolphosphan-Liganden

2.5.1 Synthese und Charakterisierung der Liganden

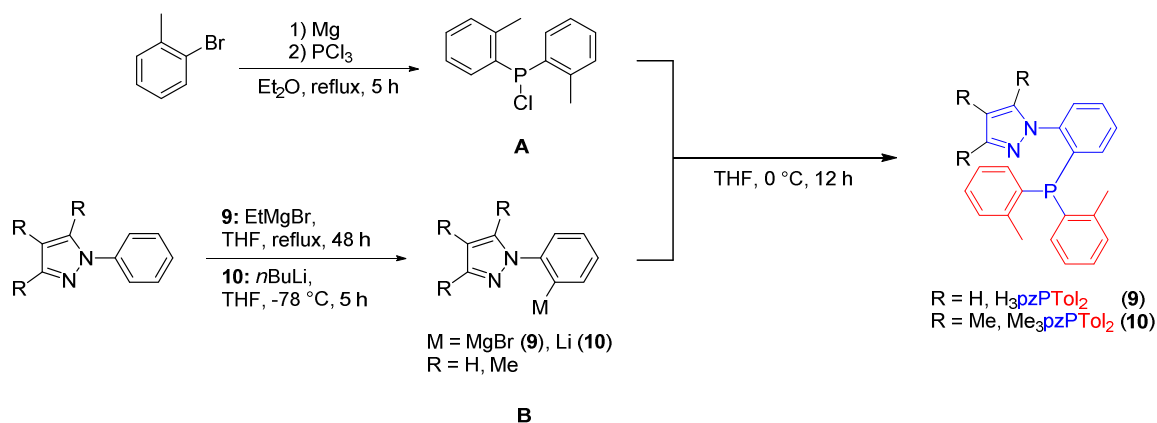
Die Synthese der beiden Liganden H₃pzPTol₂ (**9**) und Me₃pzPTol₂ (**10**) wurde über eine zweistufige Synthese erreicht.



Schema 2.5.1.1: Die neuen Liganden H₃pzPTol₂ (**9**) und Me₃pzPTol₂ (**10**).

Die erste Stufe umfasst dabei die Synthese des literaturbekannten Chlorodi-(*ortho*-tolyl)phosphins nach einer bereits bekannten Synthese.⁶² Genau wie Chlorodiphenylphosphin neigt Chlorodi(*ortho*-tolyl)phosphin bei längerer Lagerung zu Dismutierung in Tri(*ortho*-tolyl)phosphin, sowie Dichlor(*ortho*-tolyl)phosphin.

Die zweite Stufe wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt, unter denen auch die entsprechenden Diphenylphosphan-yl-Derivate hergestellt wurden.⁵⁵ Die Synthese von Ligand **9** wurde über eine *ortho*-dirigierte Metallierung des kommerziell erhältlichen Phenyl-1*H*-pyrazol mit Ethylmagnesiumbromid unter Rückflussbedingungen (**B**) und darauffolgende Umsetzung mit Chlorodi(*ortho*-tolyl)phosphin (**A**) erreicht. Die Verwendung von Ethylmagnesiumbromid statt *n*-Butyllithium ist auf den Sachverhalt zurückzuführen, dass *n*-Butyllithium bei der Reaktion mit Phenylpyrazol bevorzugt an den Positionen 3 und 5 metalliert. Durch die Polarisierung der Elektronendichte des Pyrazol-Rings hin zu den Stickstoffatomen, sind die beiden CH-Bindungen an Position 3 und 5 deutlich azider.⁶³ Bei der Synthese von Ligand **10** wurde 2-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol mit *n*-Butyllithium bei -78 °C umgesetzt.⁵⁵ Hier sind die Positionen 3 und 5 durch die Methyl-Gruppen besetzt und es findet eine selektive *ortho*-Metallierung statt. Die Produkte konnten mit Ausbeuten von 62% (**9**) und 87% (**10**), in Form von luftstabilen, farblosen Feststoffen isoliert werden.



Schema 2.5.1.2: Synthese der beiden Liganden $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (**9**) und $\text{Me}_3\text{pzPTol}_2$ (**10**).

Eine Charakterisierung der Verbindungen $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (**9**) und $\text{Me}_3\text{pzPTol}_2$ (**10**) erfolgte durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, sowie ESI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und im Fall von Verbindung **10** durch Einkristallstrukturanalyse.

In den hochauflösenden ESI^+ -Massenspektren konnten die Fragmente $[\text{H}_3\text{pzPTol}_2\text{H}]^+$ mit $m/z = 357.1512$ (ber. 357.1515) und $[\text{Me}_3\text{pzPTol}_2\text{H}]^+$ mit $m/z = 399.1982$ (ber. 399.1985) gefunden werden. In beiden Fällen handelt es sich um den Basispeak.

Im Gegensatz zu den Spektren der Diphenylphosphanyl-Derivate lassen sich die Signale der ^1H -NMR-Spektren gut zuordnen. Die Positionen 5 und 4 fallen dabei besonders auf (siehe Abb. 2.5.1.1). Durch die Polarisierung der Elektronendichte hin zu den Stickstoffatomen des Pyrazols werden die Positionen 5 (7.65 ppm) und 3 (7.41 ppm) entschirmt, während die Position 4 (6.29 ppm) eine starke Abschirmung erfährt. Sind die Positionen 3, 4 und 5 durch Methylgruppen substituiert, so lässt sich dieser Effekt in abgeschwächter Form ebenfalls beobachten. Hier sticht besonders das Signal der Position 5 (1.99 ppm) im Vergleich zu Position 4 und 3 (1.86 und 1.88 ppm) heraus. Insgesamt liegen die Werte jedoch alle im Bereich bekannter Literaturangaben.^{54,64,65}

Ergänzend dazu wurde von $\text{Me}_3\text{pzPTol}_2$ (**10**) die Molekülstruktur vermessen. Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden erhalten, indem eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung mit Pentan überschichtet wurde.

77

Tab. 2.5.1.1: Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Me₃pzPPh₂ (**3**) und Me₃pzPTol₂ (**10**).

	Me ₃ pzPPh ₂ (3)	Me ₃ pzPTol ₂ (10)
N1-N2	1.369(2)	1.369(1)
N1-C6	1.426(2)	1.425(1)
C7-P1	1.845(2)	1.844(1)
N2-N1-C6	119.1(1)	120.4(1)
C6-C7-P1	117.5(1)	118.8(1)
C7-P1-C12	103.3(2)	104.2(2)
C7-P1-C18	100.5(2)	99.3(2)
C12-P1-C18	100.2(2)	101.5(1)

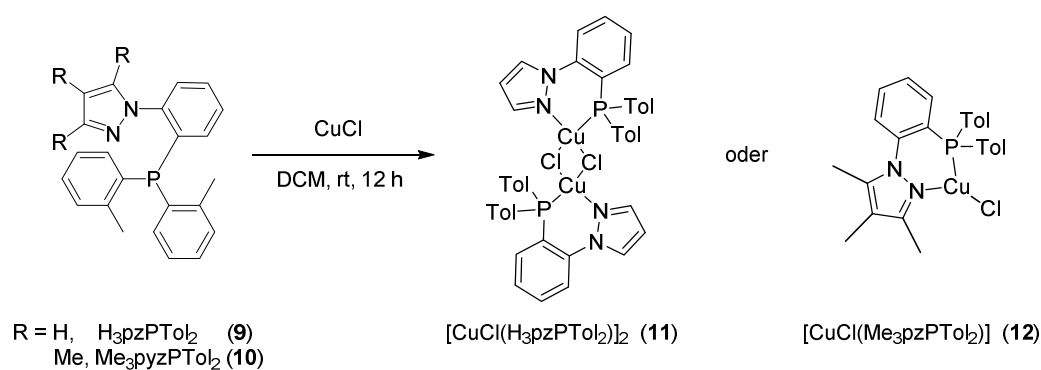
Die farblosen Blöcke von Me₃pzPTol₂ kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Das Stickstoffatom N1 ist trigonal planar umgeben, aufgrund der Einbindung des freien Elektronenpaars in das π -System des Pyrazols. Die Bindungslängen und -winkel des Me₃pzPTol₂ (**10**) zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den Werten des bereits veröffentlichten Me₃pzPPh₂⁵⁵ und werden diesbezüglich nicht weiter diskutiert.

Aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen der einzelnen Substituenten nimmt das gesamte Molekül eine gefächerte Struktur ein. Dabei sind die Toly-Gruppen so orientiert, dass die Methyl-Substituenten in Richtung des Phosphin-Kegels zeigen. Die Pyrazol-Gruppe ist in dieselbe Richtung orientiert. Eine analoge Struktur wird auch für Tri-*ortho*-tolylphosphin beobachtet.⁶⁶ Die Bindungswinkel um das Phosphoratom (104.2(2) °, 99.3(2) ° und 101.5(1) °) sind alle kleiner als der optimale Tetraederwinkel von 109.5 °. Dies stimmt mit dem VSEPR-Modell von dreifach substituierten Phosphinen überein, bei denen durch den größeren Platzbedarf des freien Elektronenpaars, die anderen Substituenten näher zusammengedrängt werden und die entsprechenden Bindungswinkel spitzer werden.⁵⁶ Darüber hinaus nimmt die Winkelsumme mit zunehmender Ordnungszahl der Atome innerhalb einer Gruppe aufgrund des höheren Anteils der p-Orbitale zu.⁵⁶

2.5.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Die Verbindungen $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**) wurden aus den Umsetzungen der entsprechenden Liganden $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (**9**) und $\text{Me}_3\text{pzPTol}_2$ (**10**) mit äquimolaren Mengen CuCl in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten.



Schema 2.5.2.1: Synthese der beiden Komplexe $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**).

Beide Verbindungen sind farblose Feststoffe und gut löslich in chlorierten oder koordinierenden Lösungsmitteln, wie Chloroform, Dichlormethan oder Acetonitril. Die Verwendung von Acetonitril wurde jedoch aufgrund des in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Verdachts auf Bildung mononuklearer Acetonitril-Addukte vermieden.

Beide Komplexe wurden durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie, Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

Die ^1H -NMR-Spektren der beiden Komplexe $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) (Abb. 2.5.2.1 oben) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**) (Abb. 2.5.2.1 unten) weisen hohe Ähnlichkeit zu denen der reinen Liganden auf. Unterschiede finden sich vor allem bei der Betrachtung des Protons und der Methylgruppe in Position 3 und 5. Hier findet durch die Bindung zum Cu-Atom eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte am bindenden Stickstoffatom statt. Dies äußert sich beispielsweise im ^1H -NMR-Spektrum von **11** durch eine Hochfeldverschiebung um 0.5 ppm (Ligand 7.42 ppm; Komplex 6.92 ppm). Gleichzeitig ist eine Tieffeld-Verschiebung des Protonen-Signals in Position 5 um 0.2 ppm (Ligand 7.66 ppm; Komplex 7.86 ppm) zu beobachten, was auf die deutlich stärkere Polarisierung der Elektronendichte zu den beiden Stickstoffatomen hindeutet. Für den Komplex **12** beobachtet man analog eine Tieffeldverschiebung für die Methylgruppe in Position 5 (um 0.38 ppm) und Position 3 (um 0.15 ppm).

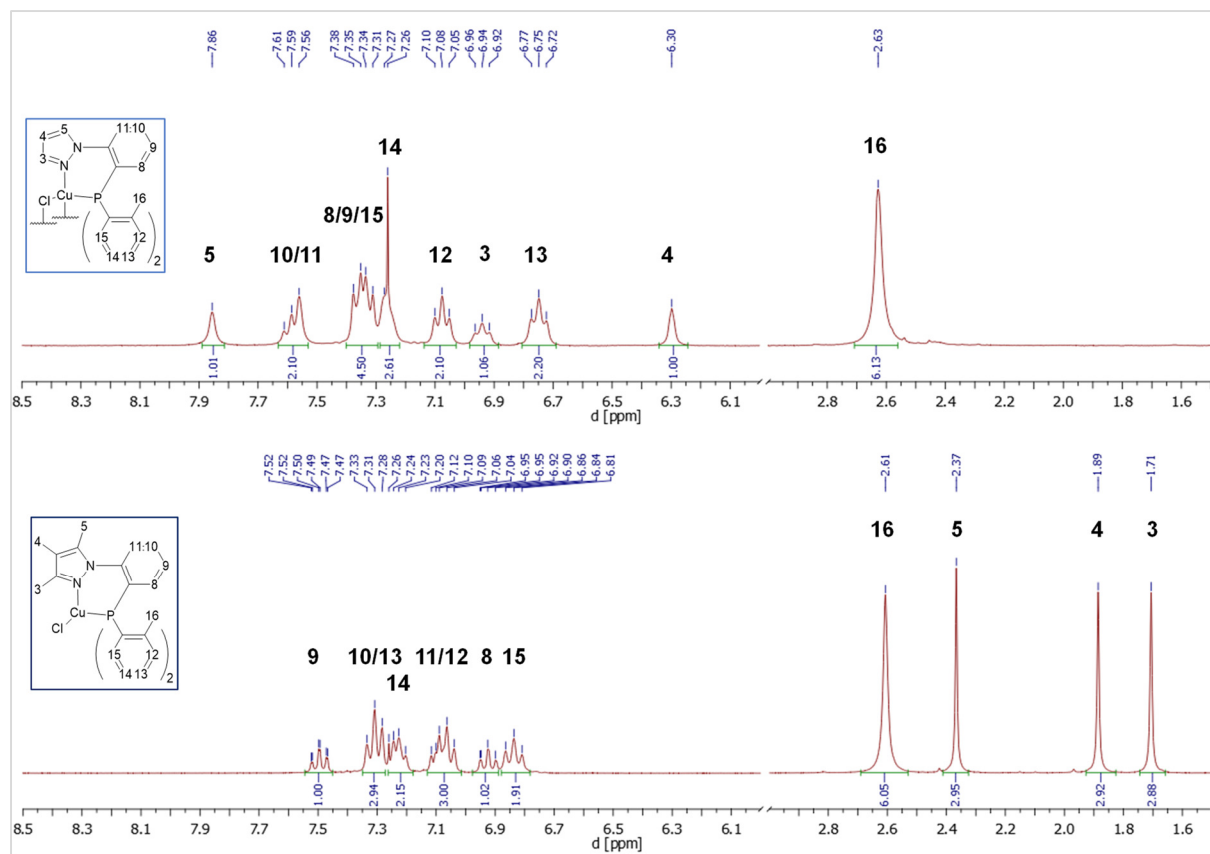


Abb. 2.5.2.1: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ und $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (CDCl_3 , 300 K, 300 MHz).

Die detektierten Signale in der ESI-Massenspektrometrie weichen deutlich von der Masse der Komplexe ab. In der Regel findet sich als Basispeak ein Fragment der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+$ oder $[\text{Cu}(\text{L})]^+$. Grund dafür dürften die harschen Bedingungen an der Einspritzdüse des ESI-Massenspektrometers sein, gepaart mit Na^+ -Ionen und K^+ -Ionen des zu den Lösungsmitteln beigefügten Puffers. Durch die starke, positive Aufladung der Cu(I)-Halogenid-Komplexe kommt es zu Zersetzungs- und Salzeliminierungsreaktionen zwischen den Kationen und dem Cu(I)-Halogenid-Kern. Ähnliche Beobachtungen wurden ebenfalls durch GNEUSS berichtet.⁶⁷ So konnte für Komplex **11** ein Fragment mit $m/z = 419.0733$ (ber. 419.0733 für $[\text{Cu}(\text{L})]^+$) und für Komplex **12** $m/z = 461.1202$ (ber. 461.1202 für $[\text{Cu}(\text{L})]^+$) detektiert werden.

Einkristalle der beiden Komplexe $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**) wurden aus konzentrierten Dichlormethan-Lösungen erhalten, welche mit Diethylether überschichtet wurden.

Verbindung **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, während Verbindung **12** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.

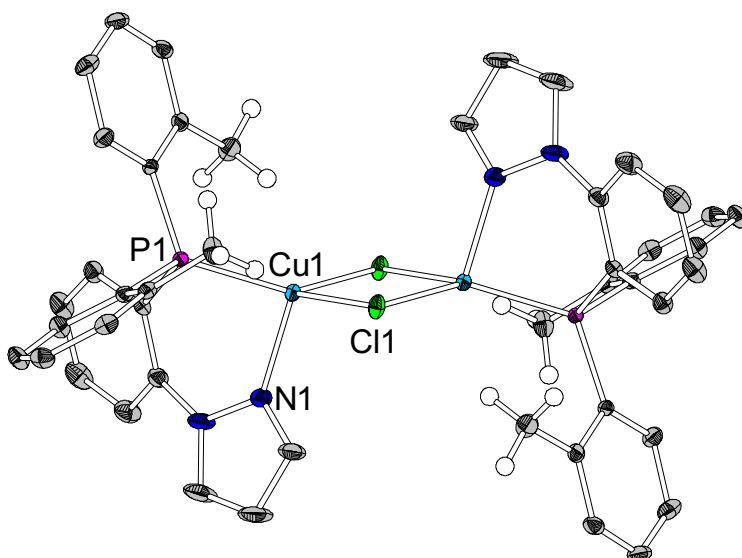


Abb. 2.5.2.2: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet, Methyl-Gruppen sind vollständig abgebildet um den sterischen Anspruch zu verdeutlichen; thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2-Cu1 2.079(2), P1-Cu1 2.195(5), Cu1-Cl1 2.371(6), Cu1-Cl2 2.392(5), Cu1-Cu2 3.222(5), Cl1-Cl2 3.422(6), N2-Cu1-P1 90.1(1), N2-Cu1-Cl1 100.0(1), P1-Cu1-Cl2 127.9(1), Cl1-Cu1-Cl2 93.4(1), Cu1-Cl1-Cu2-Cl2 0.0(2).

In Verbindung **11** sind die beiden Cu(I)-Kationen verzerrt tetraedrisch koordiniert mit (P1-Cu1-Cl2 127.9(1)°, Cl2-Cu1-Cl1 93.4(1)°, Cl1-Cu1-N2 100.0(1)°, N2-Cu1-P1 90.1(2)°). Jeweils eine Hälfte der Koordinationssphäre beider Cu(I)-Ionen wird von dem Liganden $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ besetzt, der über das P1- und das N2-Atom an das Cu(I)-Kation gebunden ist (Abb. 2.5.2.2: P1-Cu1 2.195(5) Å; N2-Cu1 2.079(2) Å). Die andere Hälfte der Koordinationssphäre wird durch zwei verbrückende Chlor-Atome besetzt (Abb. 2.5.2.2: Cu1-Cl1 2.329(5) Å, Cu1-Cl2 2.371(6) Å). Aufgrund einer Drehsymmetrieachse durch die Cu1-Cl1- bzw. Cu1-Cl2-Achse sind die Umgebungen der Cu(I)-Kationen symmetrieäquivalent.

Der Cu_2Cl_2 -Kern des Komplexes zeigt entlang einer Achse zwischen den beiden Chlor-Atomen keine Abwinklung. Das Molekül liegt also in einer *diamond core*-Struktur vor. Darüber hinaus beträgt der Abstand zwischen den beiden Cu(I)-Kationen mehr als 2.8 Å (die Summe der VAN-DEERWAALS-Radien), sodass keine cuprophilen Wechselwirkungen vorliegen könnten.

Bei dem Vergleich der beschriebenen Struktur von Verbindung **11** mit $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**6-Cl**), scheint eine Unterdrückung der Abwinklung des Cu_2X_2 -Kerns durch Verwendung von Toly- statt Phenyl-Substituenten am Phosphor-Atom gelungen zu sein. Ein Blick auf einen Ausschnitt der Kristallstruktur steht dem jedoch entgegen.

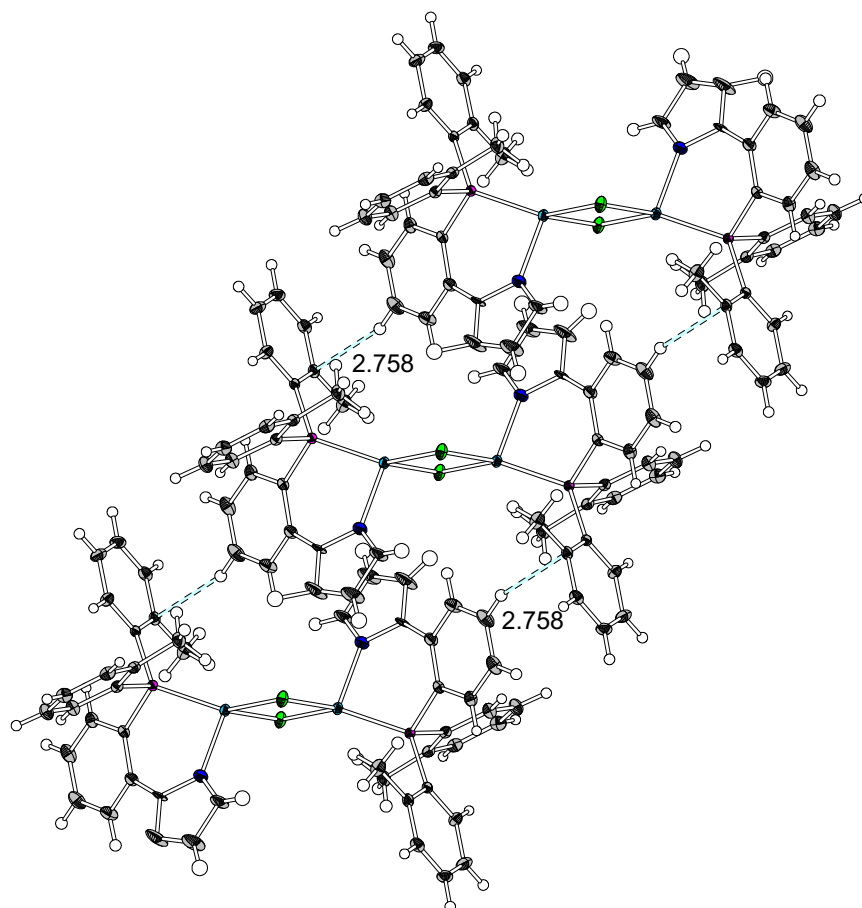


Abb. 2.5.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**).

Die Moleküle sind versetzt parallel übereinander angeordnet. Es besteht eine Wechselwirkung zwischen den Phenylpyrazol-Einheiten und den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen der Tollyl-Substituenten, die sich am nächsten liegen. Der Abstand der beiden Atome liegt mit $2.758(1) \text{ \AA}$ zwar unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, aber der Abstand der beiden beteiligten Kohlenstoffatome ist mit $3.667(2) \text{ \AA}$ größer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Aus diesem Grund handelt es sich hierbei um eine Polar- π -Wechselwirkung zwischen dem partial positiv geladenen Proton und dem partial negativ geladenen Kohlenstoff-Atom.^{68–70}

Durch diese Wechselwirkung sind die Phenylpyrazol-Einheiten zwischen die beiden Liganden des benachbarten Moleküls orientiert. Durch die gestaffelte Anordnung der Moleküle in der Kristallpackung, ist sowohl von der Oberseite als auch von der Unterseite eine Phenylpyrazol-Einheit in Richtung des Cu(I)-Halogenid-Kerns orientiert. Dies unterbindet eine Verzerrung des Moleküls in der kristallinen Form.

Im Gegensatz zu $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) liegt $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**) monomer vor. Das Cu(I)-Kation ist in der Molekülstruktur verzerrt trigonal planar umgeben (Abb. 2.5.2.4: N2-Cu1-Cl1 $122.1(2)^\circ$, P1-Cu1-Cl1 $141.3(4)^\circ$, N2-Cu1-P1 $96.3(2)^\circ$). Zwei der drei Koordinationsstellen werden

von dem Liganden besetzt. Die Bindungslängen gleichen dabei weitestgehend jenen von Komplex **11** (vgl. Abb. 2.5.2.2).

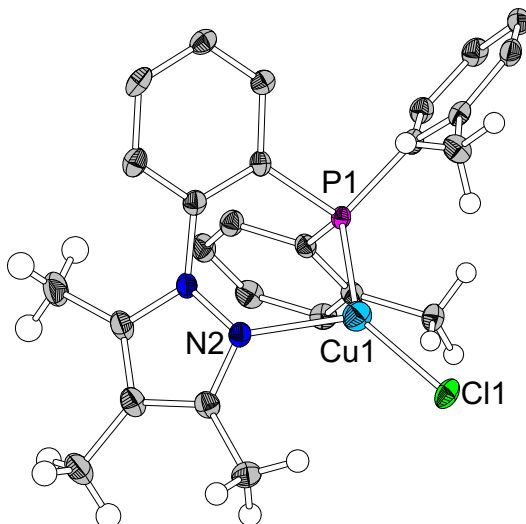


Abb. 2.5.2.4: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**) (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber, bis auf Methyl-Gruppen weggelassen; thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2-Cu1 2.072(3), P1-Cu1 2.200(3), Cu1-Cl1 2.185(1), N2-N1 1.384(2), P1-C7 1.825(4), N2-Cu1-P1 96.3(2), N2-Cu1-Cl1 122.1(2), P1-Cu1-Cl1 141.3(2), N2-N1-C6-C7 61.8(4).

Durch die drei Methyl-Substituenten, welche in die Koordinationssphäre orientiert sind, wird das Cu(I)-Kation effektiv abgeschirmt und eine Dimerisierung der Verbindung **12** unterbunden. Der Abstand zwischen den Methyl-Substituenten und dem Cu-Atom beträgt 2.828-2.955 Å. Die sterische Hinderung der Toly-Gruppen oberhalb und unterhalb des Cu(I)-Zentrums, sowie der Methyl-Gruppe des Pyrazols an der Seite führen zu einer Einschränkung der Beweglichkeit des Chlor-Atoms. Durch die mögliche Rotation der Toly-Substituenten ist das Chlor-Atom mehr in Richtung des Pyrazols orientiert, wodurch sich unterschiedliche Abstände zu den Methyl-Substituenten ergeben (zu Toly-Substituenten: 3.300-3.453 Å, zu Pyrazol 2.852 Å).

Die diskutierten Bindungslängen und -winkel, sowie die Abstände der Cu(I)-Ionen zueinander liegen im Bereich der bereits eingehend diskutierten Verbindungen des Typs $[\text{CuX}(\text{R}_y\text{pzPPh}_2)_2]$ (**6-X** bis **8-X**, mit R = H, Me; Y = 2, 3; X = Cl, Br, I).

2.5.3 Photophysikalische Untersuchungen

Die beiden Verbindungen $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**) zeigen beide eine Lumineszenz. Aus diesem Grund wurden die beiden Verbindungen nach der Isolierung phänomenologisch auf ihre Lumineszenz-Eigenschaften untersucht. Hierfür wurden die gereinigten Substanzen mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{Em}} = 364 \text{ nm}$) bestrahlt.

Anhand der auftretenden Lumineszenz, einem subjektiven Vergleich der Helligkeit, anhand von Proben mit bekannten Quantenausbeuten (QA) und Abkühlen in flüssigem Stickstoff mit UV-Bestrahlung konnten bereits einige grundlegende Aussagen getroffen werden.

Der Vergleich der Leuchtkraft mit bekannten Referenzproben konnte als Hinweis herangezogen werden, ob die Substanzklasse hohe Quantenausbeuten (Φ_{PL}) zeigt oder nicht. Und zuletzt weißt die Beobachtung einer rotverschobenen Lumineszenz bei einer in flüssigem Stickstoff auf 77 K abgekühlten Probe auf das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur hin.

Bei den phänomenologischen Untersuchungen der beiden diskutierten Komplexe **11** und **12** wurden bereits Eigenschaften beobachtet, die auf die unterschiedliche Natur der beiden Verbindungen hinwiesen. So zeigte $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (**11**) unter Einstrahlung von UV-Licht eine starke grüne Lumineszenz, vergleichbar mit bekannten Referenzproben, die eine Quantenausbeute $\Phi_{\text{PL}} > 0.5$ aufwiesen. Darüber hinaus zeigte sich bei Abkühlen auf 77 K und Bestrahlung mit UV-Licht auch eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums hin zu gelbgrün.

Deutlich anders verhielt sich Komplex $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**12**). Hier konnte unter Einstrahlung von UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur nur eine schwache türkisblaue Lumineszenz beobachtet werden. Ebenso änderte sich bei Abkühlen sowohl die Stärke der Lumineszenz, als auch die Emissionsfarbe kaum. Hieraus wurde geschlossen, dass es sich bei der Verbindung um einen anderen Typ handelt. Mit Hilfe der in Abschnitt 2.5.2 diskutierten Molekülstruktur konnte dies belegt werden.

Die photophysikalischen Eigenschaften von **11** wurden näher bestimmt. Hierfür wurde ein Emissions-, sowie Anregungsspektrum aufgenommen und die Quantenausbeute bei 300 K bestimmt. Die Messung der Quantenausbeute erfolgte durch ALEXANDER SCHINABECK an der Universität Regensburg. Die Messungen wurden alle mit der pulverförmigen Probe durchgeführt. Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 2.5.4.1 gezeigt. Das Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$ im grünen Bereich des sichtbaren Lichts. Die Emissionsbande läuft von 411 nm bis über 650 nm (Abb. 2.5.3.1).

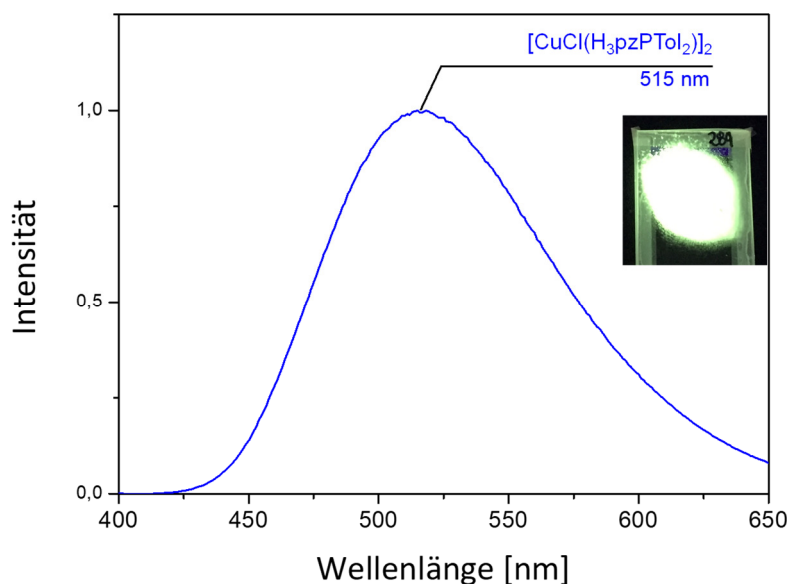


Abb. 2.5.3.1: Anregungs-, Emissionsspektrum und Emissionsfarbe von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)_2]_2$ (Pulver, 300 K, $\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$).

Anhand der Breite und der fehlenden Feinstruktur der gemessenen Banden ist davon auszugehen, dass es sich um MLCT-Übergänge handelt. Dies ist erwartungsgemäß für einen dimeren Cu(I)-Halogenid-Komplex.^{3,46,71–74} Mit einem Wert von Φ_{PL} von 0.69 ist die Quantenausbeute von Verbindung **11** 37% höher als die Quantenausbeute des analogen Komplexes $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]_2$ (**6-Cl**) mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.32$. Dies ist ein Beleg dafür, dass die Erhöhung der sterischen Hinderung des Liganden und somit die erhöhte Rigidität des Komplexes **11** zu einer gesteigerten Quantenausbeute führen.

2.6 Dinukleare Cu(I)-Chalkogenolat-Komplexe mit 1-Phenyl-1*H*-pyrazolosphan-Liganden

2.6.1 Motivation und Zielsetzung

Phosphin-stabilisierte Cu(I)-Phenylthiolat und -chalkogenat-Verbindungen haben in den vergangenen Jahren deutlich an Interesse gewonnen. Besonders Verbindungsklassen mit Organo-gallium- oder Organo-Indium-dotierten Cu(I)-Chalkogenolaten sind besonders in den Fokus gerückt. Als *Single Source Precursor* (engl.; Einzelquelle) für CIGS- (engl. *copper indium gallium diselenide*) beziehungsweise CIGS2- (engl. *copper indium gallium sulphide*) Solarzellen wurden diverse Cluster-Verbindungen mit trialkyl- und triarylphosphinstabilisierten Cu(I)-Ga(III)-In(III)-phenylchalkogenolaten untersucht.^{75–78} Auch für eine Anwendung als rot-emittierende *Quantum Dots* wurden nanokristalline Partikel aus CIGS/ CIGS2-Präkursoren untersucht.⁷⁹

Im Hinblick auf niedermolekulare, dimere Komplexe mit Cu(I)-Phenylthiolaten gibt es bis dato nur wenige Veröffentlichungen, welche sich ebenfalls vorrangig mit den thermolytischen und strukturellen Eigenschaften der Materialien beschäftigen (Abb. 2.6.1.1.; rechts).^{80–82}

Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es nur wenige Veröffentlichungen die sich explizit mit den photophysikalischen Eigenschaften von Cu(I)-Phenylchalkogenolaten auseinandersetzen. Auf Basis der bereits 2015 veröffentlichten, sehr effizienten Cu(I)-Halogenid-Komplexe⁸³, hatte OSAWA im Jahr 2014 eine Serie von Verbindungen mit Cu(I)-Phenylthiolaten veröffentlicht (Abb. 2.6.1.1; links).³⁵ Die Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexe wiesen dabei hervorragende Lumineszenz-Eigenschaften, wie $\Phi_{\text{PL}} = 0.95$ im Pulver, sowie $\Phi_{\text{PL}} = 0.24$ in Lösung auf.

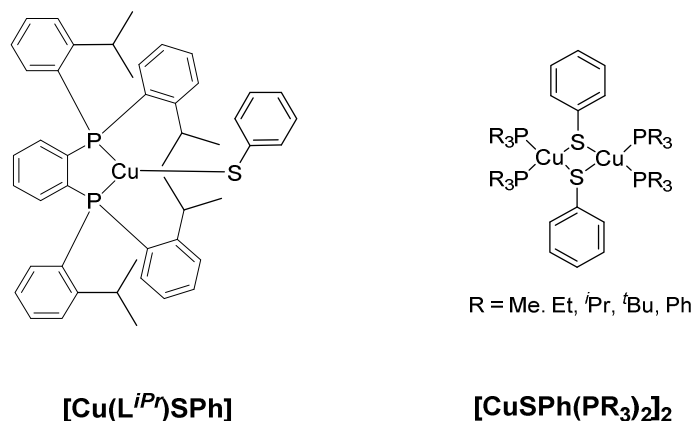


Abb. 2.6.1.1: Beispiele für phosphin-stabilisierte Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexe.^{35,80–82}

Darüber hinaus konnte ein direkter Zusammenhang, zwischen der Orientierung des Phenyl-Rests des Thiolats und der Emissionsfarbe bei unterschiedlichen Temperaturen herausgearbeitet werden. LANGER *et al.* und HU *et al.* untersuchten die photophysikalischen Eigenschaften von dimeren Cu(I)-Phenylchalkogenolat-Komplexen mit verbrückenden Liganden des Typs dppt (Bis(diphenylphosphanyl)pentan).^{84,85} Dabei zeigen besonders die beiden Verbindungen $[\text{Cu}_2(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OMe)}_2(\text{dppt})_2]$ ⁸⁴ (**A**) und $[\text{Cu}_2(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_2(\text{dppt})_2]$ ⁸⁵ (**B**) eine deutliche Lumineszenz im blauen Bereich des sichtbaren Lichts (Abb. 2.6.1.2). Darüber hinaus untersuchten LANGER *et al.* weitere lumineszente Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexe mit polynuklearen Cu(I)-Phenylthiolat-Clustern.

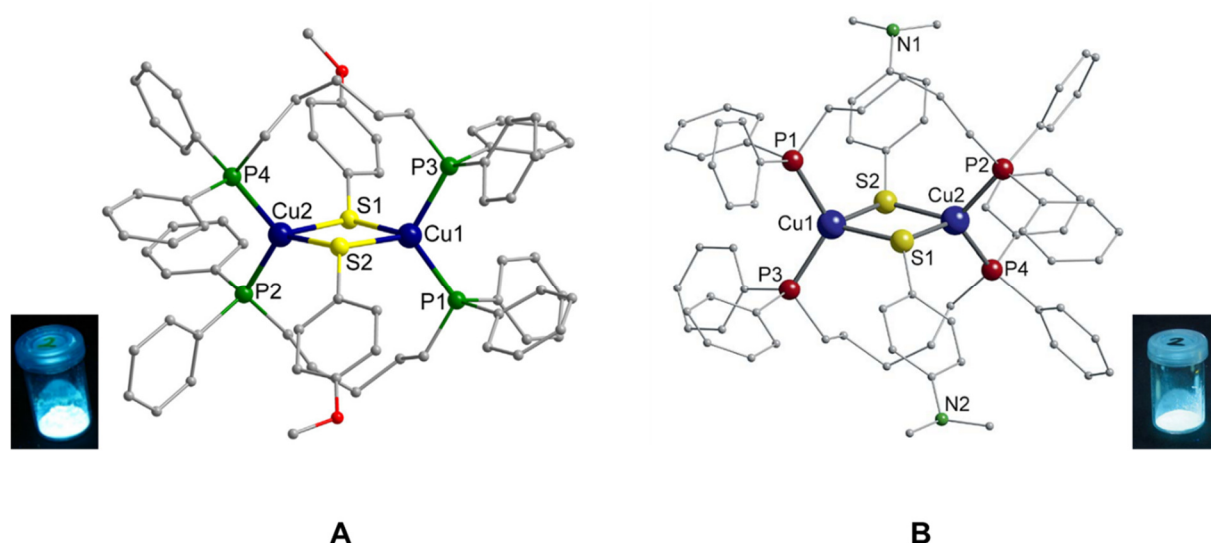


Abb. 2.6.1.2: Molekülstrukturen und lumineszente Feststoffproben ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$) von $[\text{Cu}_2(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OMe)}_2(\text{dppt})_2]$ (**A**) und $[\text{Cu}_2(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_2(\text{dppt})_2]$ (**B**).^{84,85}

Die beiden Verbindungen **A** und **B** stellen gleichzeitig die einzigen dimeren Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexe dar, welche speziell wegen ihrer photophysikalischen Eigenschaften hergestellt und strukturell untersucht wurden. Aufgrund des Fehlens von photophysikalischen Daten und quantenchemischen Rechnungen konnten jedoch keine Erkenntnisse über die Art der Lumineszenz und der Effizienz der Verbindungen erhalten werden.

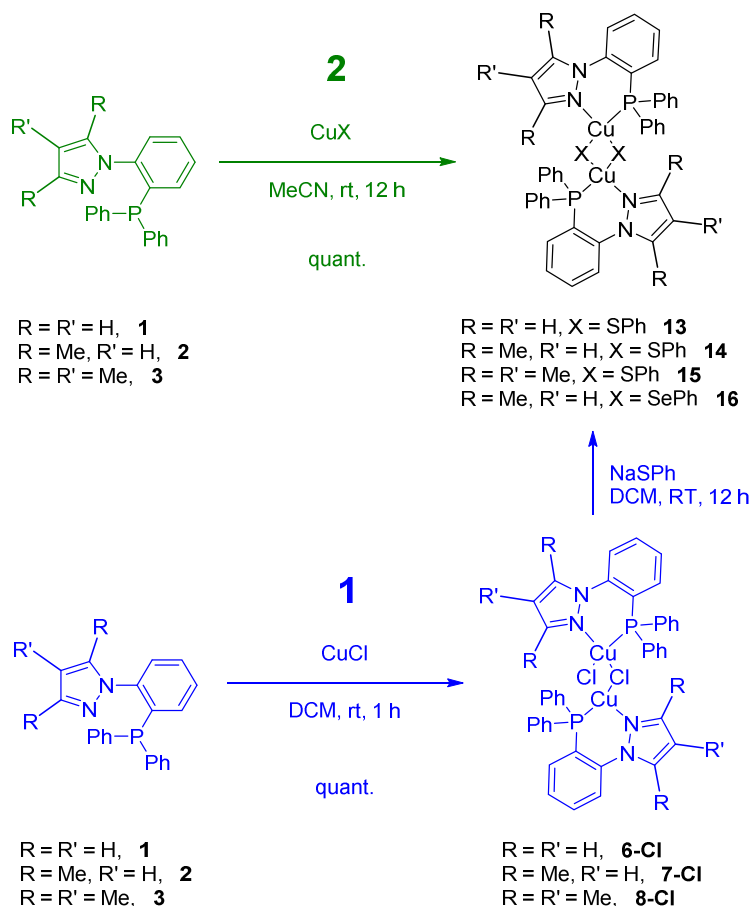
Auf Basis der präsentierten literaturbekannten Beispiele dimerer Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexe soll nun eine Modifikation der bereits ausgiebig untersuchten Cu(I)-Halogenid-Komplexe⁵⁵ mit 1-Phenylpyrazolphosphan-Liganden erfolgen. Dabei soll ein Austausch des Halogenids durch einen Phenylchalkogenolat-Rest erfolgen, um eine erhöhte Rigidität des Moleküls zu erzeugen und gleichzeitig ein Farbtuning zu erreichen. Auf Basis der durchgeführten Recherchen konnten bis heute keine dimeren Cu(I)-Chalkogenolat-Komplexe mit NNP-Chelatliganden gefunden werden,

sodass die folgenden Untersuchungen und Synthesen die Einführung einer komplett neuartigen Substanzklasse im Bereich der OLED-Emitter-Materialien bedeutet.

2.6.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Die Synthese der Komplexe $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**15**) und $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**16**) wurde über zwei unterschiedliche Routen erreicht.

Die erste Route (Abb. 2.6.2.1; blau) umfasst zwei Stufen, welche jedoch *in situ* durchgeführt werden. Dabei wird zunächst der entsprechende Ligand mit äquimolaren Mengen CuCl in Dichlormethan umgesetzt, um den entsprechenden dimeren CuCl-Komplex (**6-Cl** bis **8-Cl**) zu bilden. Dieser wird im Anschluss mit Natriumthiophenolat umgesetzt. Dabei bildete sich über eine Salzeliminierungsreaktion Natriumchlorid, welches ausfiel und abfiltriert wurde. Der in Lösung verbleibende, dimere Cu(I)-Phenylthiolat-Komplex wurde nach der Entfernung des Lösungsmittels im Feinvakuum und Waschen mit Pentan erhalten.

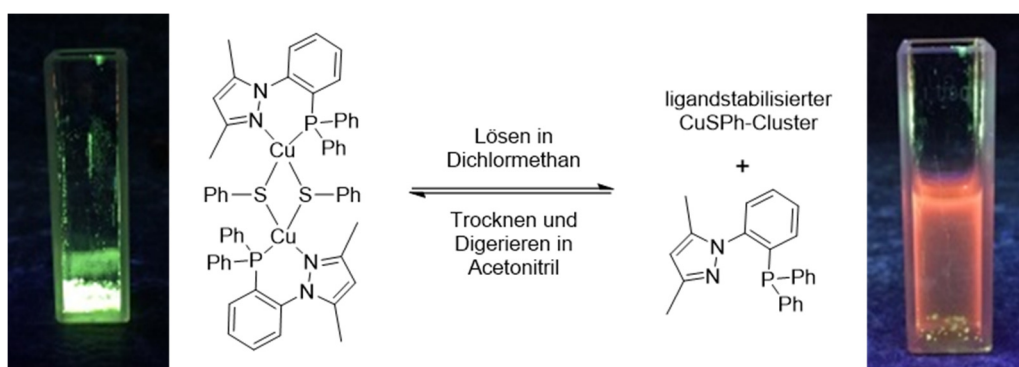


Schema 2.6.2.1: Syntheseroute über eine direkte Reaktion von Cu(I)-Phenylchalkogenaten mit den entsprechenden Liganden (grün) und Syntheseroute über die entsprechenden Cu(I)-Halogenid-Komplexe *via* Salzeliminierung (blau).

Die zweite Route (Abb. 2.6.2.1; grün) umfasst nur eine Stufe. Dabei wurde Cu(I)-Phenylthiolat bzw. -Phenylselenolat mit dem entsprechenden Liganden (in leichtem Überschuss) in Acetonitril umgesetzt. In der Regel wurde das Cu(I)-Chalkogenolat in Acetonitril vorgelegt und der Ligand zugegeben. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Cu(I)-Chalkogenolats erhält man zunächst eine sonnengelbe Suspension. Bei der Zugabe des Liganden verfärbt sich diese Suspension dann sehr schnell von sonnengelb nach hellgelb ($[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**)) bzw. nach zitronengelb bis gelbgrün ($[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**15**), $[\text{Cu}(\text{SePh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**16**)). Das Produkt wurde durch Zentrifugieren und Waschen rein erhalten. Die Produkte weisen im Vergleich zu den Cu(I)-Halogenid-Komplexen (farblos) eine gelbe bis gelbgrüne Farbe auf.

Zunächst erfolgte eine phänomenologische Untersuchung der erhaltenen Feststoffe unter der Einstrahlung einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$). Neben der oberflächlichen Charakterisierung der Lumineszenz-Eigenschaften sollte eine Verunreinigung durch Cu(I)-Phenylchalkogenolate ausgeschlossen werden. Da Cu(I)-Phenylchalkogenolate ebenfalls eine starke Lumineszenz im orangeroten Bereich aufweisen^{86–88} und sich somit deutlich von der Lumineszenz der hergestellten Produkte (gelb bzw. grün) unterscheiden, konnten grobe Verunreinigungen bereits durch die Bestrahlung mit UV-Licht erkannt werden. Hierbei zeigte sich, dass die Produkte, welche über die Syntheseroute 1 (blau) hergestellt wurden i. d. R. Verunreinigungen aufwiesen, was auf eine unvollständige Salzeliminierung bzw. die Formierung größerer, phosphinstabilsierter Cu(I)-Phenylchalkogenolat-Cluster schließen lässt. Im Gegensatz dazu zeigten die Produkte, welche über Route 2 (grün) hergestellt wurden, keine Verunreinigungen.

Darüber hinaus musste eine sorgfältige Auswahl des zum Waschen verwendeten Lösungsmittels erfolgen. Bei der Verwendung von Diethylether oder chlorierten Lösungsmitteln zeigte sich eine deutliche Veränderung der Emissionsfarbe. Während die Substanz im Feststoff eine grüne Lumineszenz besitzt, verändert sich die Lumineszenz in Lösung hin zu einer orangeroten Lumineszenz (Abb. 2.6.2.2).



Schema 2.6.2.2: Löslichkeitsinduziertes Gleichgewicht der Cu(I)-Phenylchalkogenolate im Feststoff (links) und in Lösung (rechts, Dichlormethan).

Auch bei Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel weist das Produkt nach Trocknen eine orangerote Lumineszenz auf. Dies ist auf einen löslichkeitsinduzierten Austauschprozess der Cu(I)-Phenylchalkogenolat-Komplexe in Lösung zurückzuführen. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten – in der Regel sind Cu(I)-Phenylchalkogenolate und ligandstabilisierte Cu(I)-Phenylchalkogenolat-Cluster schwerlöslich, während zum Beispiel die Liganden bereits in Diethylether gut löslich sind – zerfällt der Komplex in Lösung zu einem ligandstabilisierten Cu(I)-Phenylchalkogenolat-Cluster und freiem Liganden. Bei der Verwendung von Diethylether fällt der ligandstabilisierte Cu(I)-Cluster aus der Lösung aus. Der Cu(I)-Phenylchalkogenolat-Cluster weist dabei eine ähnliche orangerote Lumineszenz auf, wie das reine Cu(I)-Phenylchalkogenolat. Dieser Prozess ist jedoch reversibel. Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und digeriert den erhaltenen gelb bis orangerot lumineszenten Feststoff wieder in Acetonitril, so wird wieder der dimere Komplex mit einer grünen Lumineszenz erhalten. Diese dynamischen Prozesse sind auch für Cu(I)-Halogenid-Komplexe bekannt.⁷⁴

Durch diese dynamischen Prozesse in Lösung lassen sich auch die im Folgenden gezeigten, deutlich verbreiterten ¹H-NMR-Spektren erklären.

Alle Produkte wurden durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Elementaranalytik charakterisiert. Ergänzend wurde für [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)]₂ (**14**) die Molekülstruktur mittels Kristallstrukturanalyse vermessen.

Im ¹H-NMR-Spektrum wird eine starke Verbreiterung der Signale beobachtet. Dies ist einerseits auf die dissoziativen und assoziativen Prozesse der Komplexe **13** – **16** in Lösung, andererseits auf die geringe Löslichkeit in CDCl₃ zurückzuführen. Die Verbindungen **13** bis **16** zeigen ebenfalls geringe Löslichkeiten in CD₃CN sowie in C₆D₆. Auch literaturbekannte Cu(I)-Chalkogenolat-Verbindungen, wie die in Abschnitt 2.6.1 vorgestellten Verbindungen [Cu₂(*p*-S-C₆H₄-OMe)₂(dpppt)₂]⁸⁴ (**A**) und [Cu₂(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₂(dpppt)₂]⁸⁵ (**B**) weisen schlechte Löslichkeiten in gängigen organischen Lösungsmitteln auf. Trotz der Verbreiterung sind die charakteristischen Signale der Protonen und Methyl-Substituenten in Position 3, 4 und 5 der Pyrazole deutlich zu erkennen. Sie befinden sich bei ähnlichen Verschiebungen, wie sie auch für die korrespondierenden Cu(I)-Halogenid-Komplexe (**6-X** bis **8-X**) beobachtet werden.⁵⁵

Die deutlichste Verbreiterung weisen die drei Signale 6, 7 und 8 der Phenylthiolat- und -selenolat-Liganden auf – ein weiteres Indiz für dynamische Prozesse in Lösung. Durch die Überlagerung des CDCl₃-Signals mit den Signalen des Ligandengerüsts weichen die Integrale ab. Der Vergleich von Komplex **14** und **16** offenbart wenige Unterschiede. Der deutlichste Einfluss des Selenolats

äußert sich in einer Hochfeldverschiebung der Protonen-Signale in Position 6. Durch die höhere Elektronendichte erfahren die benachbarten Protonen eine zusätzliche Abschirmung.

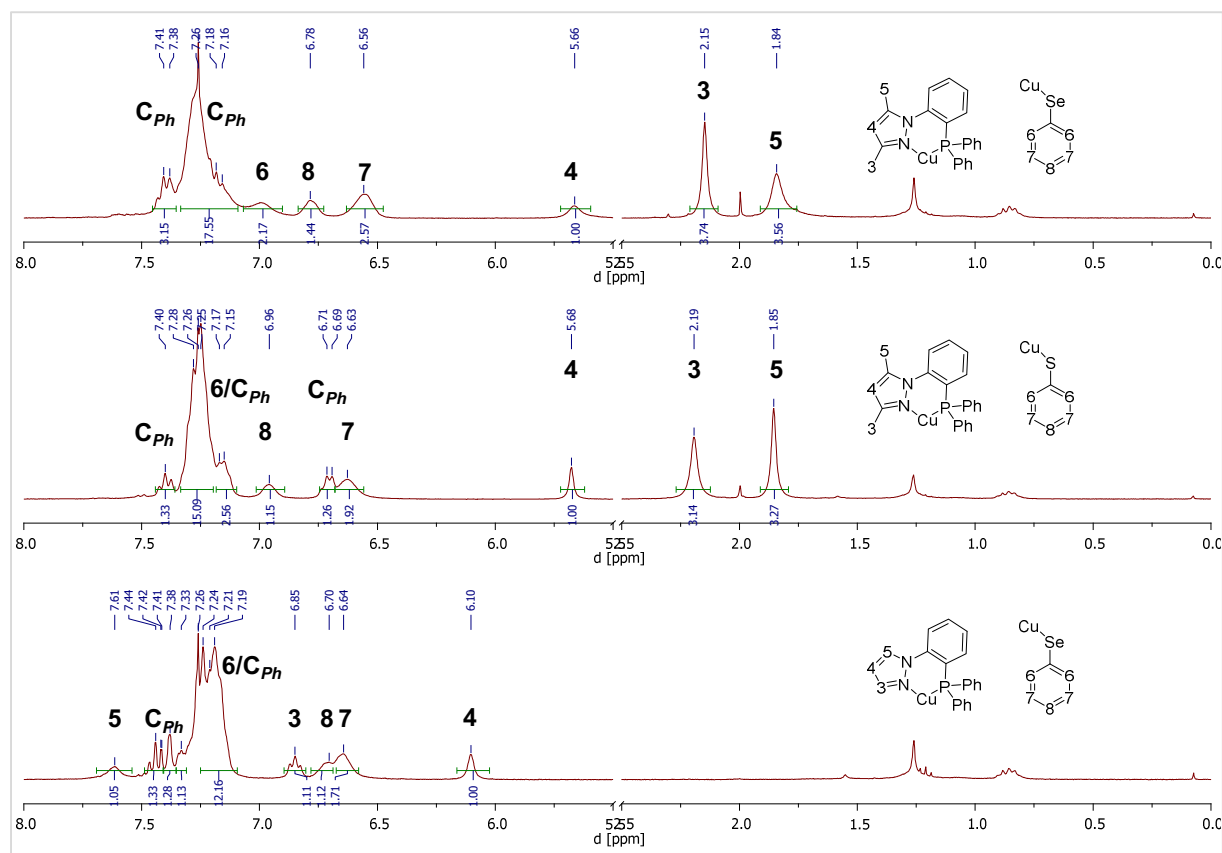


Abb. 2.6.2.1: ^1H -NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{SePh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**16**, oben), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**, mitte) und $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**, unten) (CDCl_3 , 300 K, 300 MHz).

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen einen ähnlichen Trend, wie er bereits bei den korrespondierenden Cu(I)-Halogenid-Komplexen beobachtet wurde (siehe Abb. 2.6.2.2). Die Verbreiterung der ^{31}P -NMR-Signale resultiert aus der J_{PCu} -Kopplung, in Kombination mit den bereits erwähnten dynamischen Prozessen in Lösung. Im direkten Vergleich der Chalkogenid-Komplexe zu den Halogenid-Komplexen zeigt sich jedoch eine stärkere Abschirmung der Phosphoratome, welche sich in einer Hochfeld-Verschiebung äußert (z.B. $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**6-Cl**) $\delta_{\text{P}} = -7.18$ ppm vs. $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**) $\delta_{\text{P}} = -12.44$ ppm). Eine Erklärung ist die geringere Polarisierung der Elektronendichte des $\text{Cu}_2(\text{SPh})_2$ - bzw. $\text{Cu}_2(\text{SePh})_2$ -Kerns zu den Chalkogenid-Atomen hin begründet. Durch die geringere Polarisierung ist mehr Elektronendichte auf den Cu-Atomen lokalisiert und damit auch auf den bindenden Phosphoratomen. Gleichzeitig führt die dadurch erhöhte Elektronendichte des Kerns zu einer größeren Abschirmung. Darüber hinaus lässt sich diese Beobachtung auch über die π -Acidität erklären. Die π -Akzeptor-Stärke von X nimmt in der Reihe $\text{X} = \text{Cl} < \text{RS} < \text{RSe}$ zu. Je stärker der Akzeptor-Charakter von X wird, desto stärker wird auch die $\text{Cu} \rightarrow \text{P}$ -Rückbindung, wodurch eine Hochfeldverschiebung erwartet wird.

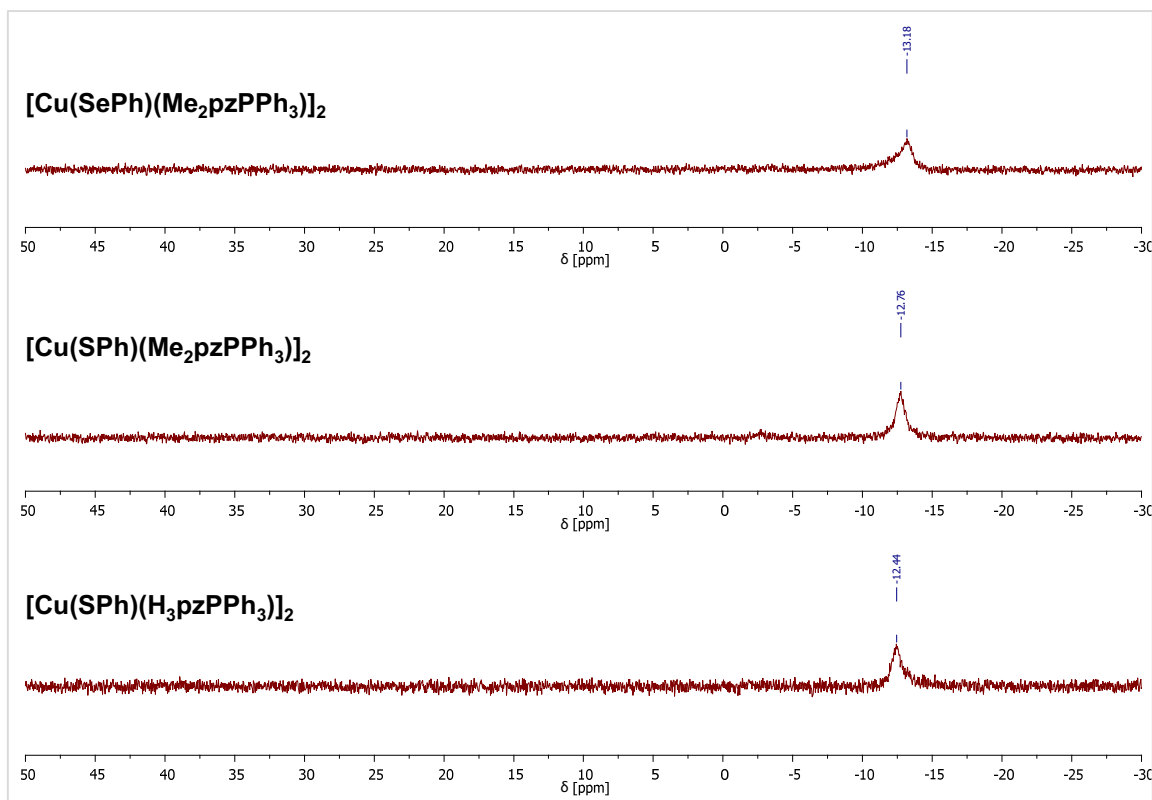


Abb. 2.6.2.2: ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{SePh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**16**, oben), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**, mitte) und $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**, unten) (CDCl_3 , 300 K, 101 MHz).

Der Einfluss der unterschiedlichen Chalkogenolat-Liganden auf die Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale ist vernachlässigbar. Auch die Verwendung von Phenylselenolat führt nur zu einer geringen Hochfeldverschiebung ($\delta_{\text{P}} = -13.18$ ppm) im Vergleich zum Phenylthiolat-Derivat ($\delta_{\text{P}} = -12.76$ ppm).

Wie auch für die Cu(I)-Halogenid-Derivate beschrieben, ließen sich mittels ESI-Massenspektrometrie nicht die Molekülspeaks der Komplexe detektieren. Stattdessen konnten jedoch die Fragmente $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+$ und $[\text{LH}]^+$ detektiert werden (Abb. 2.6.2.5). In Analogie zu den Halogenid-Derivaten ist auch hier davon auszugehen, dass durch dissoziative Prozesse in der Proben-Lösung und an der FD-Emitteroberfläche eine Bildung von clusterartigen Cu(I)/Cu(II)-Chalkogenolaten stattfindet. Die dabei generierten kationischen Spezies werden durch die hohe Spannung von dem Emitter desorbiert, während die Cu-Chalkogenolat-Cluster zurückbleiben.

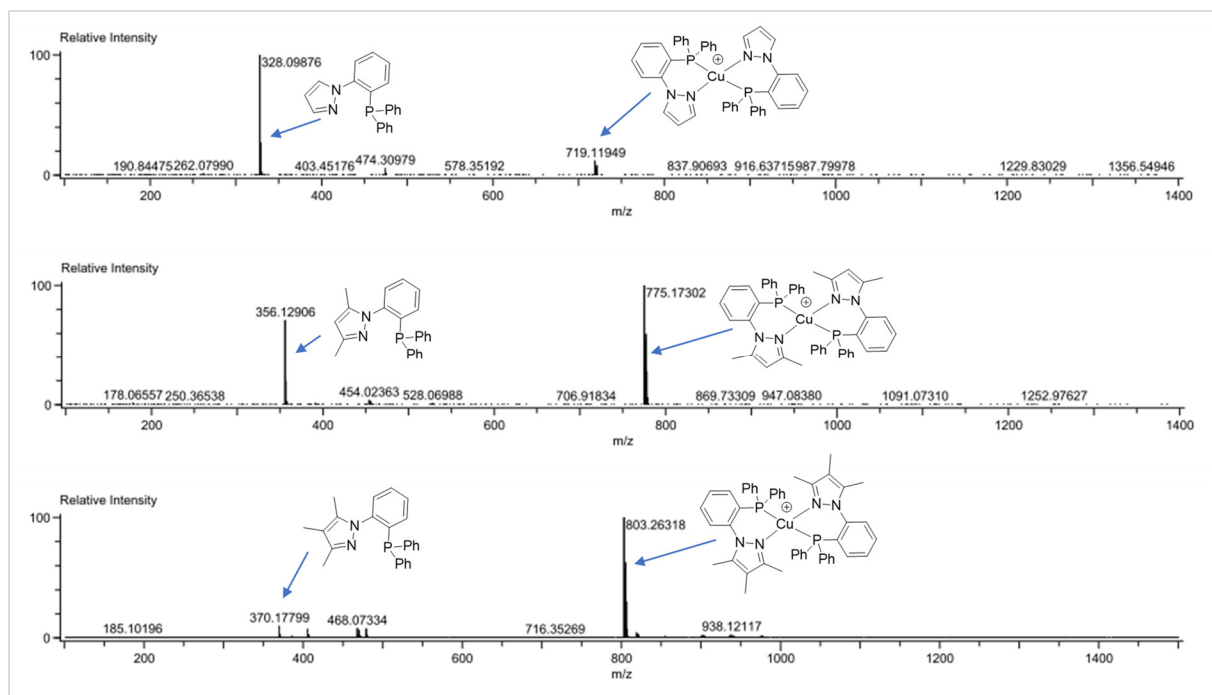


Abb. 2.6.2.3: FD⁺-Massenspektren der Verbindungen [Cu(SPh)(H₃pzPPh₂)]₂ (**13**, oben), [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)]₂ (**14**, mitte) und [Cu(SPh)(Me₃pzPPh₂)]₂ (**16**, unten).

Für den Komplex [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)]₂ konnten durch Übersichten einer Dimethoxyethan-Lösung mit Toluol Einkristalle erhalten werden. Da sich die Komplexe in der Regel durch eine relativ schlechte Löslichkeit auszeichnen, wurden bei einem Großteil der Kristallansätze entweder ausgefallene Pulver oder sehr kleine Nadeln erhalten.

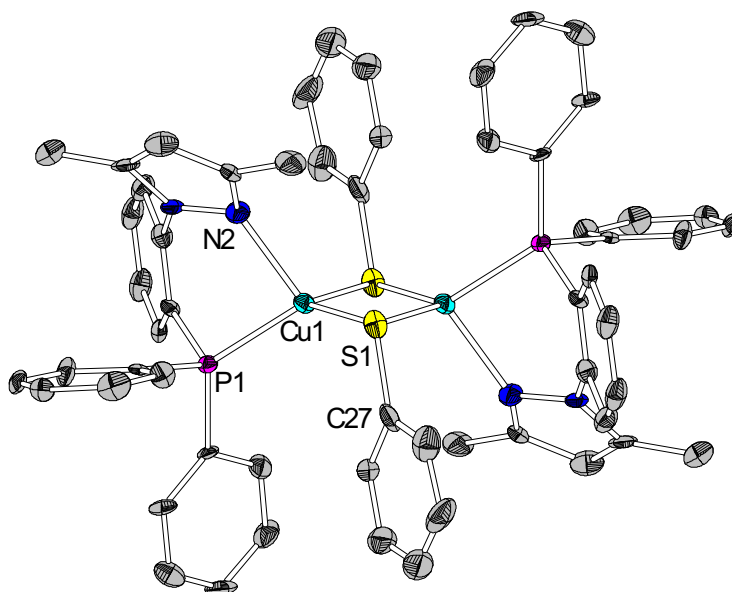


Abb. 2.6.2.4: Molekülstruktur von [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)]₂ (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt; thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Molekülstruktur besitzt ein Inversionszentrum). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2-Cu1 2.137(2), P1-Cu1 2.230(2), Cu1-S1 2.309(2), Cu1-S2 2.404(2), N2-N1 1.384(2), P1-C7 1.825(4), N2-Cu1-P1 88.7(2), N2-Cu1-S1 111.8(2), P1-Cu1-S1 126.7(2), N2-Cu1-S2 107.4(2), P1-Cu1-S2 107.5(2), N2-N1-C6-C7 61.5(4).

Auch bei der hier präsentierten Struktur sei erwähnt, dass der zugrundeliegende nadelförmige Kristall sehr klein war und keine ausreichende Streuung erhalten wurde. Die dargestellte Molekülstruktur wird aufgrund der schlechten Streu-Qualität primär zur strukturellen Aufklärung herangezogen, eignet sich jedoch aufgrund des schlechten *GoF*-Wertes nicht für eine Veröffentlichung.

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1, mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.6.2.4 dargestellt. Die Cu(I)-Atome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel der umgebenden Koordinationssphäre beträgt zwischen $88.7(2)^\circ$ (N2-Cu1-P1) und $126.7(2)^\circ$ (P1-Cu1-S1). Ein Vergleich der Werte für $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**7-Cl**), anhand von Tabelle 2.6.2.1, zeigt nur geringe Unterschiede der Bindungslängen und -winkel innerhalb des Ligandengerüsts bzw. zwischen dem Liganden und dem Cu(I)-Atom.

Tabelle 2.6.2.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**7-Cl**).

	$[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (14)	$[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (7-Cl)
N2-Cu1	2.137(2)	2.127(2)
P1-Cu1	2.230(2)	2.200(2)
Cu1-S1 / Cu1-Cl1	2.309(2)	2.363(2)
Cu1-S2 / Cu1-Cl2	2.404(2)	2.348(2)
N2-N1	1.382(2)	1.378(3)
P1-C7	1.825(4)	1.821(1)
Cu1-Cu2	2.652(2)	3.051(6)
N2-Cu1-P1	88.7(2)	91.8(3)
N2-Cu1-S1 / N2-Cu1-Cl1	111.8(2)	113.7(2)
P1-Cu1-S1 / P1-Cu1-Cl1	126.7(2)	121.0(2)
N2-Cu1-S2 / N2-Cu1-Cl2	107.4(2)	113.4(2)
P1-Cu1-S2 / P1-Cu1-Cl2	107.5(2)	118.7(2)
N2-N1-C6-C7	61.5(4)	63.1(2)
Cu1-S1-Cu2-S2 / Cu1-Cl1-Cu2-Cl2	0.0(6)	0.0(6)

Maßgebliche Unterschiede sind vorrangig bei der Betrachtung des Cu(I)-Phenylthiolat-Kerns zu erkennen. Der auffallend geringe Abstand der beiden Cu(I)-Atome zueinander – im Fall von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ beträgt der Abstand nur 2.652(2) Å und ist somit deutlich kleiner als die

Summe der VDW-Radien (2.8 Å) - weist auf eine Stabilisierung des Cu₂S₂-Kerns durch cuprophile Wechselwirkungen hin. Im Vergleich dazu beträgt der Abstand der beiden Cu(I)-Zentren bei [CuCl(Me₂pzPPh₂)₂] 3.051(6) Å. Darüber hinaus liegen die Bindungslängen und -winkel des Cu₂S₂-Kerns im Bereich literaturbekannter Werte.⁸¹

Abbildung 2.6.2.5 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)₂] (14). Die Moleküle sind in einer Kette angeordnet.

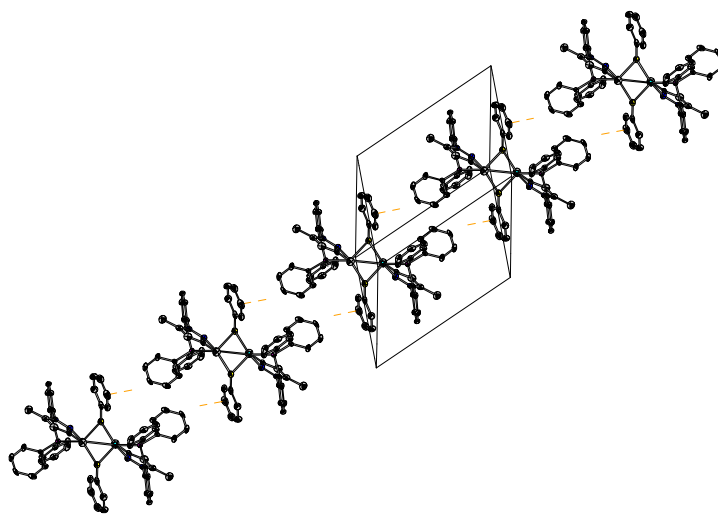


Abb. 2.6.2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)₂].

Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestehen durch polar- π -Wechselwirkungen zwischen den partial positiv geladenen Protonen des Liganden und dem π -Elektronensystem des Phenylthiolats. Die Beschaffenheit der Kristallstruktur erklärt zudem die Kristallisation in Form von dünnen Nadeln oder stark verzweigten Kristallen.^{68–70}

Eine interessante Beobachtung ergibt sich bei genauerer Betrachtung der Phenylthiolat-Einheiten. Bei dem Vergleich der bekannten Struktur von [Cu(SPh)(PPh₃)₂]⁸¹, [Cu₂(*p*-S-C₆H₄-OMe)₂(dpppt)₂]⁸⁴ und [Cu₂(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₂(dpppt)₂]⁸⁵ mit dem hier beschriebenen Komplex [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)₂] (14) ist die unterschiedliche Orientierung der Phenylringe deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 2.6.1.2, 2.6.2.4 und Abb.2.6.2.6).

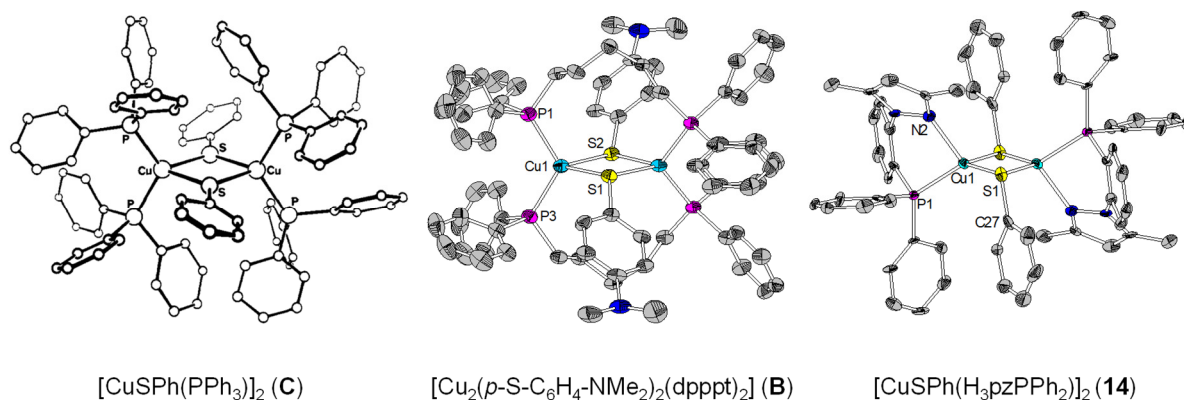
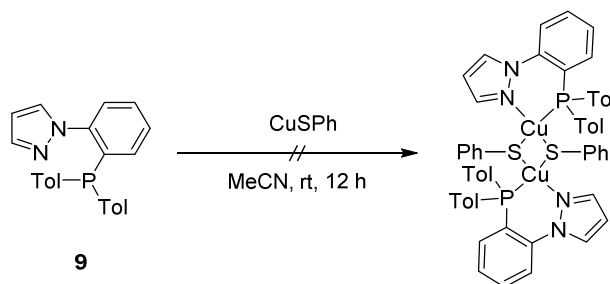


Abb. 2.6.2.6: Molekülstruktur von [Cu(SPh)(PPh₃)₂]₂⁸¹ (**C**), [Cu₂(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₂(dpppt)₂]⁸⁵ (**B**) und [Cu(SPh)(H₃pzPPh₂)₂].

Während die Phenyl-Ringe der Thiophenolat-Liganden bei [Cu(SPh)(PPh₃)₂]₂ (**C**) verdreht entlang einer Achse durch die Schwefel-Atome des Cu₂X₂-Kerns vorliegen, zeigen sie bei [Cu₂(*p*-S-C₆H₄-OMe)₂(dpppt)₂]⁸⁴ (Abb. 2.6.1.2, **A**), [Cu₂(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₂(dpppt)₂]⁸⁵ (Abb. 2.6.1.2, **B**) und [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)₂]₂ eine deutliche Verzerrung. Ein Vergleich der Koordination und der jeweils verwendeten Liganden und der daraus resultierende, räumliche Anspruch offenbart, dass es sich um einen sterischen Effekt handelt. Bei Komplex **C** schirmen die PPh₃-Einheiten die Halbräume oberhalb und unterhalb des Cu₂S₂-Kerns effektiv ab, sodass die Phenyl-Ringe der Thiophenolat-Liganden in eine planare Ausrichtung gezwungen werden. Bei den beiden Verbindungen **A** und **B** nimmt die Abschirmung durch die Substitution der Phenyl-Gruppen durch die verbrückende Pentyl-Gruppe ab. Durch den frei gewordenen Raum oberhalb und unterhalb des Cu₂S₂-Kerns findet eine Abwinklung der Phenylthiolat-Gruppen statt.^{84,85} Ähnlich ist dies auch bei der hier diskutierten Verbindung [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)₂]₂ (**14**). Die Abschirmung des Halbraums wird bei Verbindung **14** vorrangig durch die beiden, in die Koordinationssphäre orientierten Methyl-Gruppen erzeugt. Die Abschirmung der Diphenylphosphanyl-Funktion ist zu vernachlässigen. Durch die Stellung des Liganden, schirmen die Methyl-Gruppen ober- und unterhalb des Cu₂S₂-Kerns nur eine Seite des Halbraums ab, sodass die Thiolat-Gruppen in den Freiraum auf der anderen Seite gerichtet sind. Die Verzerrung von Verbindung **14** ist mit 68.5(2)° dabei größer als jene von Verbindung **B** (39.8(2)°).⁸⁵ Hierdurch wird bei **14** eine verzerrt tetraedrische Umgebung um das Schwefelatom mit den Bindungswinkeln Cu1-S1-Cu2 68.5(2)°, Cu1-S1-C_{Ph} 110.7(2)° und C_{Ph}-S1-Cu2 99.7(3)° erzeugt. Dies erscheint auch sinnvoll, da das Schwefel mit den beiden Cu(I)-Zentren eine kovalente und eine dative Bindung eingeht. Das freie Elektronenpaar beansprucht nach dem VSEPR-Modell einen höheren Platzbedarf als die benachbarten Cu(I)-Atome und erzeugt eine verzerrt-tetraedrische Struktur. Somit kann durch eine ausreichende sterische Hinderung der Liganden eine Verzerrung des Kerns und auch der Phenylthiolat-Gruppen unterbunden werden.

Der Vollständigkeit halber wurden auch Reaktionen mit $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (**9**) als Ligand nach Route 2 (Abb. 2.6.2.1, grün) durchgeführt. Bei Zugabe des Liganden **9** zu der Suspension des Cu(I)-Thiophenolats in Acetonitril konnte keine Reaktion beobachtet werden. Selbst nach sechsständigem Rühren unter Rückflusstemperatur wiesen die Farbe der Suspension sowie die Lumineszenz auf das unveränderte Vorliegen des Cu(I)-Thiolats hin.⁸⁷

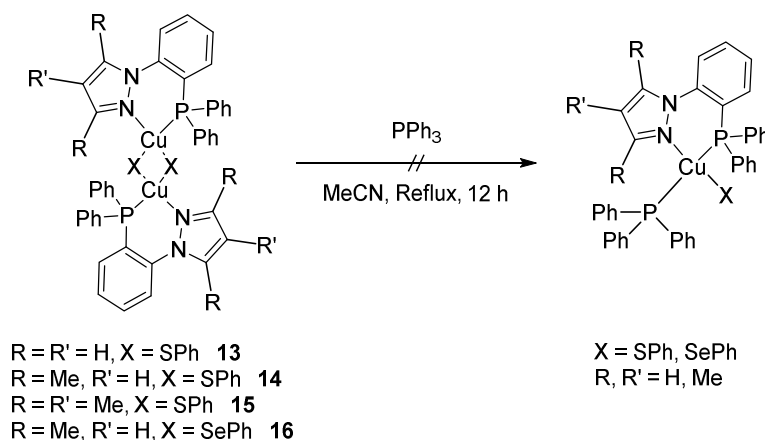


Schema 2.6.2.3: Versuchte Bildung von $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (**9**) ausgehend von Cu(I)-Phenylthiolat und Ligand **9** (Tol = *ortho*-Tolyl).

Cu(I)-Phenylthiolat liegt im Feststoff in Form von unterschiedlichen Cluster-Strukturen vor, z.B. dem tetrameren Komplex $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]$.⁵⁶ Für die Bildung der dimeren Komplexe muss zunächst eine Spaltung der Cluster erfolgen. Um die Cu-S-Bindungen der Cluster zu brechen wird ein weicher Ligand mit einer hohen Affinität für Bindungen mit Cu(I) sowie Rückbindungscharakter benötigt. Auf Basis des HSAB-Prinzips eignen sich hierbei bevorzugt Phosphin-Liganden wie PPh_3 oder ähnliche Liganden.⁸¹ Bei der Verwendung von Liganden des Typs R_xpzPPh_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $x = 2, 3$) ist es die Phosphin-Koordinationsstelle, welche durch eine Präkoordination den Cluster aufricht und eine chelatisierende Bindung des Pyrazols bzw. der beiden Koordinationsstellen des Liganden ermöglicht. Pyrazol ist aufgrund der hohen Elektronendichte hart und hat eine geringere Affinität an Cu(I)-Ionen zu koordinieren, verglichen mit Phosphinen, sowie einen geringen π -Rückbindungscharakter. Bei der Verwendung von Liganden des Typs $\text{R}_3\text{pzPTol}_2$ ($\text{R} = \text{H}$ (**9**), Me (**10**)) ist die Phosphin-Koordinationsstelle aufgrund der *ortho*-ständigen Methylgruppen stark abgeschirmt, sodass eine Präkoordination an einen Cu(I)-Phenylthiolat-Cluster erschwert bzw. unterbunden wird und keine Reaktion bzw. Koordination stattfindet.

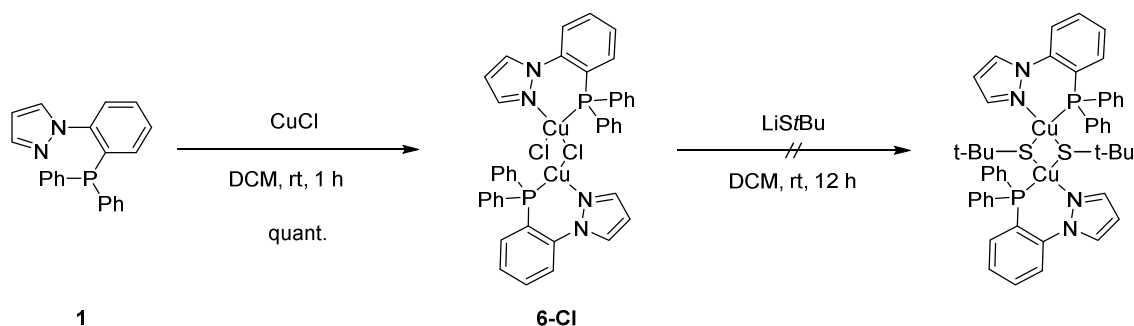
Um die Stabilität des dimeren Komplexes zu überprüfen wurden Reaktionen durchgeführt, bei denen die Komplexe **13-16** jeweils in Acetonitril mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin umgesetzt wurde (Schema 2.6.2.4). Nachdem bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionsmischung auf Rückflusstemperatur erhitzt und für mehrere Stunden auf dieser Temperatur gerührt. Dabei gingen die Komplexe, welche als Suspension vorlagen in Lösung, fielen jedoch unverändert beim Abkühlen wieder aus. Ein Vergleich der

isolierten Feststoffe vor und nach der Umsetzung zeigte keine Unterschiede. Die isolierten, dimeren Komplexe sind thermodynamisch stabil. Ebenso kann das Vorliegen von CuSPh-Clustern ausgeschlossen werden.



Schema 2.6.2.4: Versuchte Bildung von $[CuX(R_yPzPPh_2)]_2$ ausgehend von **13-16** mit PPh_3 ($X = SPh, SePh$; $R = H, Me$, $y = 2, 3$).

Hinsichtlich eines Farbtunings der Emission wurden ebenfalls Reaktionen mit *tert*-Butylthiolaten durchgeführt (Schema 2.6.2.5). Die Reaktionen mussten über Route 1 erfolgen, da Cu(I)-*tert*-Butylthiolat eine extrem hohe Affinität zur Clusterbildung besitzt und neben einer schlechten Löslichkeit auch eine schlechte Reaktivität als Feststoff besitzt.⁸⁹ In der Regel lassen sich die Cu(I)-*tert*-Butylthiolat-Cluster durch Liganden wie NHCs (*N*-heterocyclische Carbene) oder Phosphine stabilisieren.^{90,91} Im Umkehrschluss finden sich in der Literatur keine Beispiele für Cu(I)-*tert*-Butylthiolat-Cluster mit einer Zusammensetzung kleiner $Cu_3S_4Bu_3$, was der Bildung eines dimeren Komplexes entgegen steht.



Schema 2.6.2.5: Reaktion von $[CuCl(H_3PzPPh_2)]_2$ (**6-Cl**) mit Lithium-*tert*-butylthiolat.

Nichtsdestotrotz wurde eine Umsetzung des Liganden H_3PzPPh_2 (**1**) mit äquimolaren Mengen CuCl und LiS^tBu durchgeführt. Das gebildete Produkt konnte als gelber Feststoff isoliert werden. Bei der Bestrahlung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{max} = 364$ nm) konnte eine starke rote Lumineszenz beobachtet werden. Darüber hinaus konnte das Produkt durch Sublimation aufgereinigt werden.

Nach längerer Lagerung unter inerter Atmosphäre zeigte sich eine Farbveränderung von gelb nach braun, welche gleichzeitig mit einem Verlust der lumineszenten Eigenschaften einherging. Vermutlich ist die Verbindung nicht lichtstabil. Im Folgenden ist das ^1H -NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts vor der Zersetzung dargestellt (Abb. 2.6.2.6).

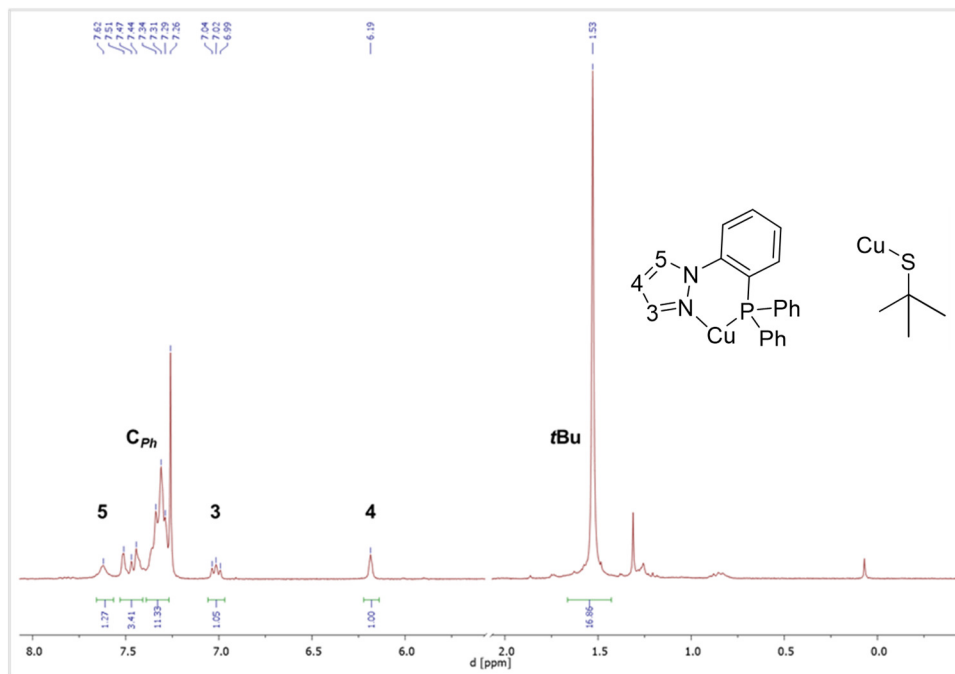


Abb. 2.6.2.6: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu}))_2(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (CDCl_3 , 300 K, 300 MHz).

Anhand des Verhältnisses der Integrale des Liganden H_3pzPPh_2 (**1**) von 17 Protonen – hier sind die drei Signale der Positionen 3 (7.02 ppm), 4 (6.19 ppm) und 5 (7.62 ppm) deutlich zu erkennen – zu den *tert*-Butylgruppen des Thiolats (1.53 ppm) von 18 Protonen ist davon auszugehen, dass es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu}))_2(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ handelt. Dabei stabilisieren zwei Liganden einen $\text{Cu}(\text{I})$ -*tert*-Butylthiolat-Cluster mit einem $\text{Cu}_4\text{S}^t\text{Bu}_4$ -Gerüst. Dies konnte ebenfalls durch Massenspektren belegt werden. Mittels FD^+ -Massenspektrometrie konnte ein Molekülfragment der Zusammensetzung $[(\text{CuS}^t\text{Bu})_4\text{LH}]$ mit einer Masse $m/z = 938.0097$ gefunden werden (ber. 937.0091). Leider konnte durch Elementaranalyse keine genauere Zusammensetzung ermittelt werden.

Durch Übersichten einer Chloroform-Lösung mit Diethylether konnten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Struktur zeigt ein anderes Nebenprodukt. Aufgrund der unvollständigen Salzeliminierungsreaktion, vermutlich auch wegen der Clusterbildung, koordiniert der entstehende Ligand-Überschuss mit dem noch in der Reaktionslösung vorhandenen Komplex $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**6-Cl**).

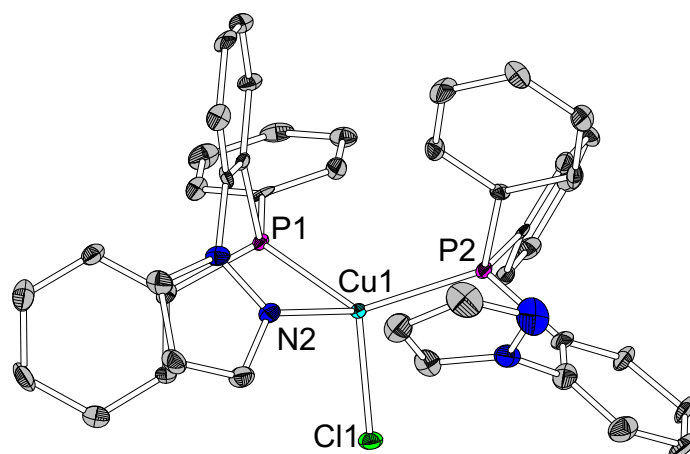


Abb. 2.6.2.7: Molekülstruktur des Nebenprodukts $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$, in der Synthese von $[(\text{CuS}^t\text{Bu})_2(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$ (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt; thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2-Cu1 2.177(2), P1-Cu1 2.283(3), P2-Cu1 2.263(2), Cu1-Cl1 2.301(2), N2-Cu1-P1 81.0(2), N2-Cu1-P2 121.4(3), P1-Cu1-P2 126.6(2), N2-Cu1-Cl1 102.7(3), P1-Cu1-Cl1 116.9(3), P2-Cu1-Cl1 104.9(3).

Dabei bildet sich durch Koordination eines weiteren Liganden ein mononuklearer Komplex (Abb. 2.6.2.7). Die Reaktion verläuft nach der folgenden Reaktionsgleichung.



Schema 2.6.2.3: Reaktionsgleichung zur Bildung des Nebenprodukts $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]$.

Aufgrund des Fehlschlags, einen dimeren Cu(I)-*tert*-Butylthiolat-Komplex zu generieren, wurden keine weiteren Versuche und Untersuchungen hierzu durchgeführt. Die hohe Tendenz zur Clusterbildung und die Beschränkung auf die Synthese über eine Salzeliminierung, welche unvollständig abläuft, machen das System unattraktiv für die Verwendung als Emitttermaterial.

2.6.3 Quantenchemische Rechnungen

Um die Prozesse und energetischen Eigenschaften der hergestellten, dimeren Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexe besser zu verstehen, wurden von MARIUS KLEIN *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen durchgeführt.

Der Fokus der Rechnungen lag auf der Bestimmung der Lokalisierung und der Energien der am Übergang beteiligten Grenzorbitale HOMO und LUMO sowie auf der strukturellen Veränderung der Moleküle bei ihrer Anregung, durch die Bestimmung der optimierten Molekülstrukturen der S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustände.

Hierfür wurde zunächst die optimierte Grundzustandsstruktur von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**) berechnet und die Lokalisierung der beiden Grenzorbitale HOMO und LUMO untersucht.

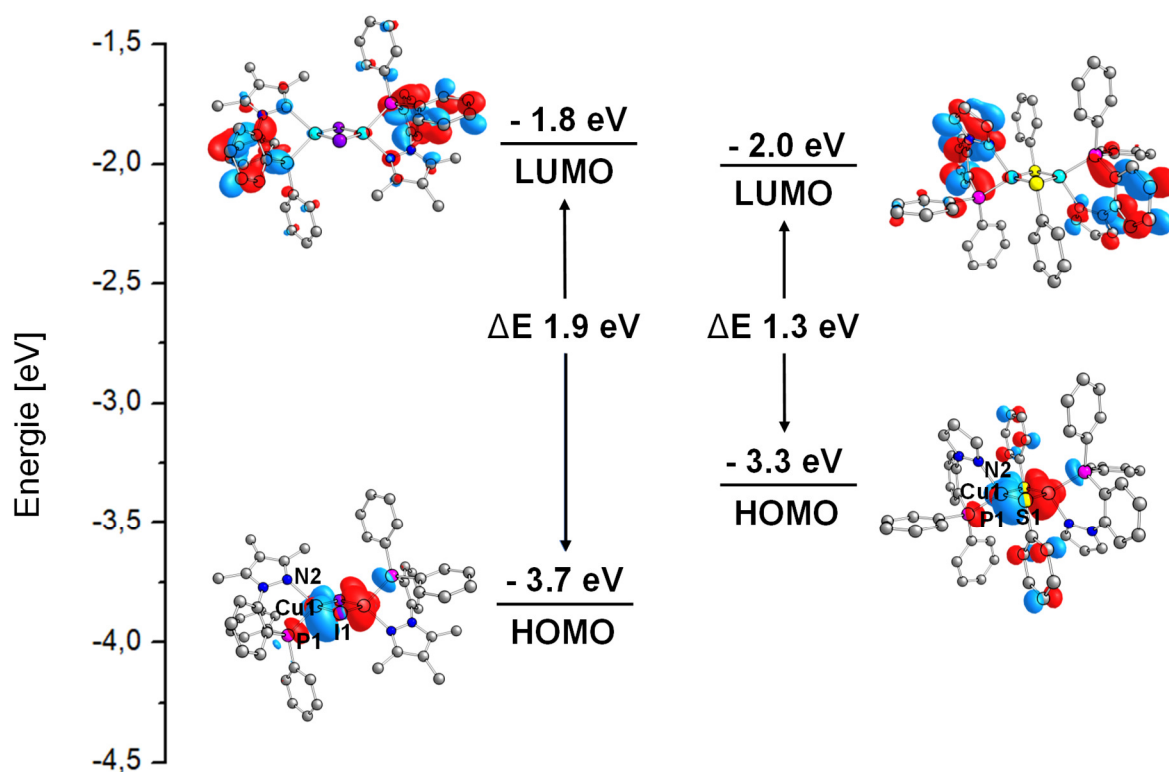


Abb. 2.6.3.1: Energieniveauschema von $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**8-I**, links) und $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**, rechts) (PBE/def2-TZVPP).

Wie auch bei den Cu(I)-Halogenid-Derivaten wird eine räumlich gut getrennte Lokalisierung der Grenzorbitale beobachtet. Das HOMO ist hauptsächlich auf dem Cu(I)-Phenylthiolat-Kern lokalisiert, mit geringer Beteiligung der Phenylsubstituenten des Thiolats. Die koordinierenden Phosphoratome zeigen eine geringe Beteiligung sowohl am HOMO als auch am LUMO. Das LUMO ist beinahe vollständig auf dem Ligandengerüst lokalisiert. Dabei weist, wie auch bei den

vorher diskutierten Verbindungen **6-X** bis **8-X**, der Phenylpyrazol-Teil des Liganden die höchste Beteiligung auf. Es zeigt sich auch im Fall des unsubstituierten Komplexes **13** eine gleichmäßige Verteilung des LUMO sowohl auf den Pyrazol-, als auch auf den Phenyl-Teil des Phenylpyrazols. Anhand der guten räumlichen Trennung und Lokalisierung der Grenzorbitale ist bei den Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexen von einem MLCT-Übergang bei Anregung sowie einer verhältnismäßig kleinen Energiedifferenz zwischen den beiden angeregten Zuständen $\Delta E(S_1-T_1)$ auszugehen. Beide Eigenschaften indizieren, dass es sich bei der hier diskutierten Cu(I)-Thiolat-Spezies um gute TADF-Emitter handeln könnte.

Anschließend wurden die berechneten Energien der Grenzorbitale von **13** im S_0 - und T_1 -Zustand mit denen des Cu(I)-Iodid-Komplexes $[\text{CuI}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**8-I**) verglichen, um Informationen über die energetischen Eigenschaften des Übergangs zu erhalten. Das HOMO von **13** befindet sich bei einer Energie von -3.3 eV, das LUMO bei -2.0 eV. Damit ergibt sich eine Energielücke von 1.3 eV zwischen den beiden Grenzorbitalen. Bei einer Anregung des Moleküls in der Gasphase, bei der durch einen MLCT-Übergang ein Elektron vom HOMO in das LUMO angeregt wird, muss demnach mindestens eine Energie von 1.3 eV aufgebracht werden (Abb. 2.6.3.1). Im Vergleich dazu weist **8-I** mit Energien von -3.7 eV (HOMO) und -1.8 eV (LUMO) eine größere Energiedifferenz (1.9 eV) zwischen den Grenzorbitalen auf. Neben der höheren Anregungsenergie gibt der größere energetische Abstand der Grenzorbitale auch einen Hinweis auf eine blauverschobene Lumineszenz gegenüber Verbindung **13**.

Um genauere Werte für die Übergangsenergien der Emission zu erhalten, werden die Energiedifferenzen der Grenzorbitale SOMO-1 und SOMO des T_1 -Zustandes betrachtet. Die beiden einfach besetzten Molekülorbitale SOMO-1 und SOMO werden durch Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO des S_0 -Zustands generiert. In dem hier diskutierten Fall von **8-I** würde man als Energiedifferenz von SOMO-1 (-4.15 eV) und SOMO (-1.73 eV) einen Wert von 2.42 eV erhalten, was einer Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 512$ nm entspricht und mit der gemessenen Emission von Verbindung **8-I** bei 300 K übereinstimmt. Für Verbindung **13** wird eine Energiedifferenz zwischen SOMO (-1.98 eV) und SOMO-1 (-4.19 eV) von 2.21 eV erhalten, was einer Emission bei einer Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 561$ nm entspricht. Dementsprechend ist mit einem Emitter im gelben Bereich des Lichts zu rechnen. In Kapitel 2.6.4 wird sich zeigen, dass auch dieser Wert ziemlich exakt mit dem gemessenen Wert der Emission übereinstimmt.

Ein weiterer Fokus der quantenchemischen Rechnungen wurde auf die optimierten Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**) und $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**) gelegt.

Zunächst erfolgt ein Vergleich der berechneten Werte für die optimierte Struktur von **14** mit den bestimmten Werten der gemessenen Kristallstruktur (Tab. 2.6.3.1).

Die gemessenen und berechneten Werte für den Grundzustand S_0 weisen eine hohe Übereinstimmung auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass die gemessene Kristallstruktur in etwa der des Moleküls in der Gasphase entspricht und kein Einfluss durch Packungseffekte im Kristall besteht.

Tabelle 2.6.3.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustands von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)_2]$ (**14**, Abb. 2.6.3.2, b).

	S_0	T_1	S_1	Kristall (Abb. 2.6.2.4)
Cu1-P1	2.233	2.257	2.272	2.230(2)
Cu1-N2	2.107	2.109	2.124	2.137(6)
Cu1-S1	2.312	2.277	2.256	2.309(2)
Cu1-S2	2.395	2.341	2.313	2.404(2)
Cu1-Cu2	2.558	2.541	2.547	2.653(3)
S1-S2	3.952	3.856	3.832	3.897(3)
P1-Cu1-N2	89.3	88.4	87.3	88.7(1)
S1-Cu1-S2	114.2	113.2	114.0	111.5(6)
P2-Cu2-N4	89.3	88.4	89.6	88.7(1)
S1-Cu2-S2	114.2	113.2	111.5	111.5(6)
Cu1-S1-Cu2-S2	0.0	0.0	2.3	0.0(7)

Darüber hinaus zeigen auch die optimierten Strukturen des T_1 - und S_1 -Zustands nur geringe strukturelle Veränderungen verglichen mit der Grundzustands-Struktur (siehe Tab. 2.6.3.1). Die Änderung der Bindungslängen und -winkel liegt unter 0.1 Å bzw. bei maximal 3 °. Wie bereits bei den Cu(I)-Halogenid-Komplexen (**6-8**) beobachtet zeigt auch der Cu_2S_2 -Kern keine Verzerrung bei Anregung in den T_1 -Zustand. Bei Anregung in den S_1 -Zustand winkelt der Cu_2S_2 -Kern nur um 2.3 ° ab. Verglichen mit dem Komplex **8-I** (Verzerrung von 0 ° auf 46.2 °) ist der Diederwinkel um den Faktor 20 kleiner. Auch die Veränderung der Bindungslängen und -winkel ist vernachlässigbar klein. So zeigte sich bei **8-I** eine deutliche Aufweitung des Cu-Cu-Abstands von 2.654 Å (S_0) auf 3.407 Å (T_1), bei gleichzeitiger Verkürzung des I-I-Abstands von 4.601 Å (S_0) auf 4.036 Å (T_1). Bei dem Übergang in den S_1 -Zustand verkürzte sich der Cu-Cu-Abstand wieder auf 2.558 Å und der I-I-Abstand verlängerte sich auf 4.316 Å. Die Änderung des Cu-Cu-Abstands bei Verbindung **14** ist mit 2.558 Å (S_0), 2.541 Å (T_1) und 2.547 Å (S_1) vergleichbar klein. Besonders die geringen strukturellen Verzerrungen zwischen dem T_1 - und dem S_1 -Zustand dürften Effizienzverluste durch nicht-radiative Prozesse deutlich herabsetzen (vgl. Abb. 2.6.3.2, (b)).

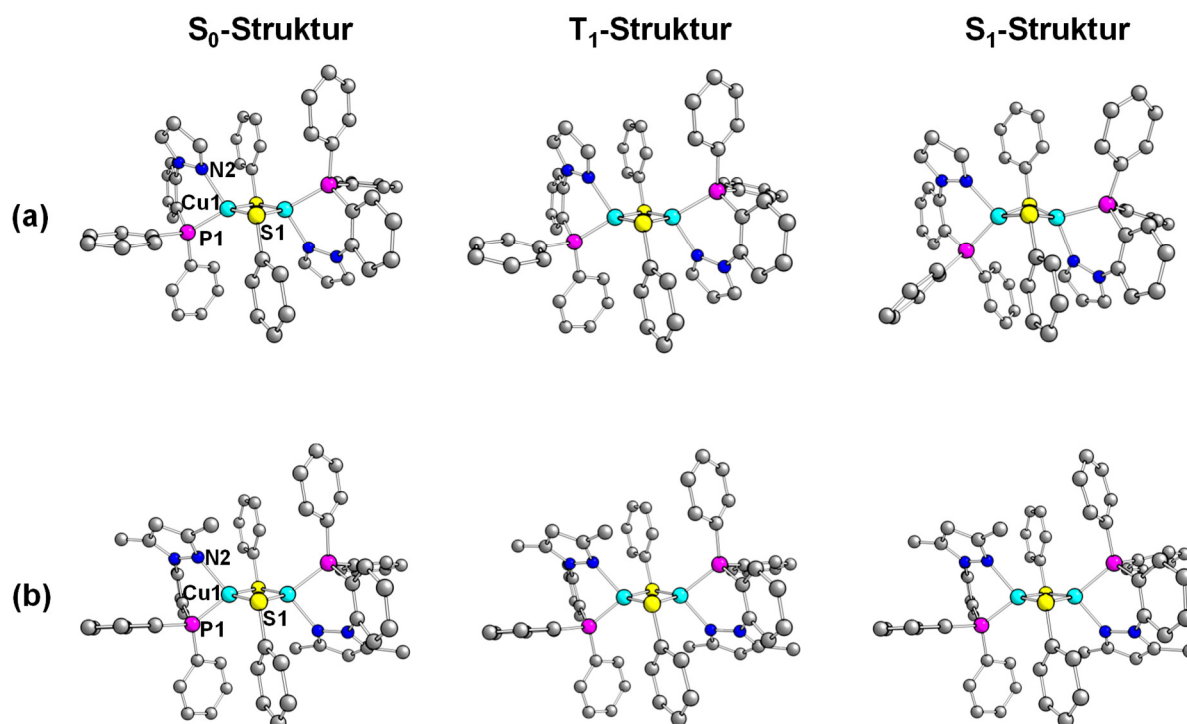


Abb. 2.6.3.2: Optimierte Molekülstrukturen des Grundzustands und der angeregten Zustände von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]_2$ (**a**, **13**) und $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)_2]_2$ (**b**, **14**) (PBE/def2-TZVPP).

Ähnlich kleine Verzerrungen werden auch bei den optimierten Molekülstrukturen des S_0 -Grundzustands und der angeregten T_1 - und S_1 -Zustände für $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)_2]_2$ (**13**) beobachtet. Bindungslängen und -winkel variieren hier ebenfalls in Größenordnungen von maximal 0.1 Å und 5°. Ein bedeutender Unterschied findet sich in der Abwinklung des Cu_2S_2 -Kerns (siehe Tab. 2.6.3.2). Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung, welche bei **14** aufgrund der Methylgruppen deutlich höher ist, findet eine stärkere Abwinklung statt. Mit 18.3 ° ist die Abwinklung etwa um den Faktor 9 größer als bei **14**, jedoch immer noch um den Faktor 2.5 geringer als bei **8-I** (46.2 °). Hierbei sei noch einmal darauf hingewiesen, dass Verbindungen **8-I** und **14** aufgrund ähnlichen Substitutionsmusters der Liganden vergleichbare sterische Hinderungen besitzen. Daraus lässt sich schließen, dass die Verwendung des sperrigeren Phenylthiolat-Rests zu einer deutlichen Erhöhung der Rigidität der gesamten Verbindung führt, wodurch die Verzerrungen in den angeregten Zuständen reduziert werden. Eine geringe Verzerrung der Molekülstruktur bei Anregung in den T_1 - oder S_1 -Zustand ist ein maßgeblicher Faktor, der Einfluss auf das Effizienzverhalten eines Emitters ist.

Tabelle 2.6.3.2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des S₀-, T₁- und S₁-Zustands von [Cu(SPh)(H₃pzPPh₂)]₂ (Abb. 2.6.3.2, a).

	S ₀	T ₁	S ₁
Cu1-P1	2.206	2.225	2.271
Cu1-N2	2.071	2.065	2.028
Cu1-S1	2.300	2.267	2.319
Cu1-S2	2.391	2.345	2.381
Cu1-Cu2	2.521	2.472	2.484
S1-S2	3.959	3.894	3.854
Cu2-S1	2.391	2.345	2.306
Cu2-S2	2.300	2.267	2.258
P1-Cu1-N2	89.6	89.3	94.3
S1-Cu1-S2	115.1	115.2	110.2
P2-Cu2-N4	89.6	89.3	85.6
S1-Cu2-S2	115.1	115.2	115.2
Cu1-S1-Cu2-S2	0.2	0.2	18.3

2.6.4 Photophysikalische Untersuchungen

Für die photophysikalische Charakterisierung der Verbindungen wurden Pulver-Emissionsspektren aufgenommen. Die gewählte Anregungswellenlänge lag bei $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm.

Wie bereits bei der phänomenologischen Untersuchung unter der Einstrahlung einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 364$ nm) beobachtet, zeigen sich Lumineszenzen im grünen bis gelben Bereich. Die Emissionsmaxima der Verbindungen liegen bei $\lambda_{\text{max}} = 512$ nm ([Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)]₂ **14**), 519 nm ([Cu(SePh)(Me₂pzPPh₂)]₂ **16**), 532 nm ([Cu(SPh)(Me₃pzPPh₂)]₂ **15**) und 544 nm ([Cu(SPh)(H₃pzPPh₂)]₂ **13**) (Abb. 2.6.4.1). Anhand der Emissionsmaxima lassen sich bereits erste Trends ableiten. So wird am Beispiel der beiden Verbindungen **14** und **16** der Einfluss, den die unterschiedlichen Chalkogenide auf die Emissionsmaxima haben, deutlich. Durch die gesteigerte Elektronendichte des Cu₂Se₂-Kerns, wird die Energie des HOMO angehoben. Dies führt, wenn auch nur in geringem Maße, zu einer Erhöhung der Wellenlänge um 7 nm.

Wie auch bei den Cu(I)-Halogenid-Derivaten beobachtet man eine deutliche Rotverschiebung des Spektrums bei der Verwendung von H_3pzPPh_2 (**1**) oder $\text{Me}_3\text{pzPPh}_2$ (**3**). Besonders Komplex **13** weist mit $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$ die höchste Rotverschiebung auf, mit einer Lumineszenz im gelben Bereich (Abb. 2.6.4.1).

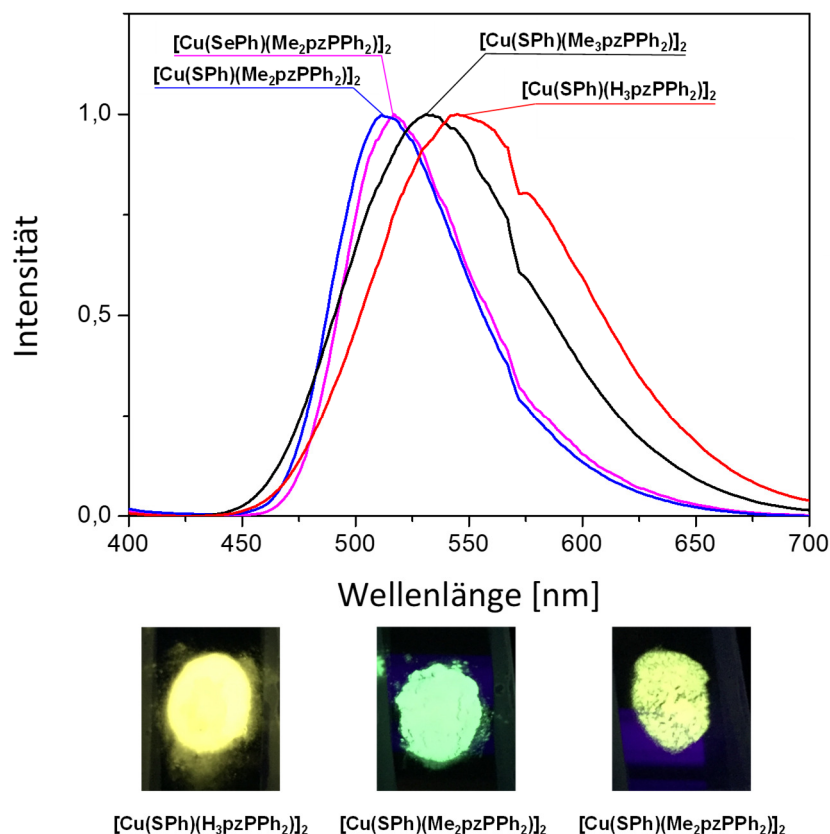


Abb. 2.6.4.1: Emissionsspektren der Cu(I)-Phenylthiolat- und Cu(I)-Phenylselenoat-Komplexe. Emissionsfarben der Cu(I)-Phenylthiolat-Komplexe **13**, **14** und **15** (Pulver, 300 K, $\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$).

Verbindung **13** zeigte die deutlichste Lumineszenz und wurde durch MAHBOUBEH JAMSHIDI an der Universität Regensburg eingehend auf ihre photophysikalischen Parameter untersucht.

Die Messungen umfassen neben der Messung der Quantenausbeute Φ_{PL} , auch die Messungen der Emissionsabklingdauer τ , sowie die radiativen (k_r) und nicht radiativen Raten (k_{nr}), bei 77 K und bei 300 K (Tab. 2.6.4.1).

Anhand der gemessenen Werte lässt sich feststellen, dass **13** thermisch-aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (TADF) zeigt. Neben dem Ansteigen der Quantenausbeute Φ_{PL} von 0.78 bei 300 K auf 1.00 bei 77 K, wird auch eine Rotverschiebung des Emission-Spektrums von 560 nm (300 K) auf 575 nm (77 K) beobachtet. Dies ist auf die thermische Konvertierung der angeregten T_1 -Zustände in den energetisch höher liegenden S_1 -Zustand zu erklären.

Da es sich bei 77 K um eine Emission in Form von Phosphoreszenz handelt, beobachtet man eine deutlich längere Emissionsabklingdauer von $\tau = 253 \mu\text{s}$. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur

nimmt der Anteil der Emission in Form von TADF langsam zu. Bei 300 K handelt es sich um reine Emission durch TADF. Im Gegensatz zu reiner Fluoreszenz, welche Emissionsabklingdauern im Nanosekundenbereich aufweist, liegt die Emissionsabklingdauer von TADF-basierten Emissionen i.d.R. im Bereich von 1-20 μs .^{2,22,39,43,45,92} Die Emissionsabklingdauer von Komplex **13** liegt mit $\tau = 12 \mu\text{s}$ im Bereich der einer erwarteten TADF-Emissionsabklingzeit (Abb. 2.6.4.2).

Darüber hinaus zeigt sich beim Anstieg der Temperatur eine deutliche Erhöhung der radiativen Raten k_r von $0.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (77 K) auf $5.0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (300 K). Dies entspricht einem Anstieg der radiativen Raten um einen Faktor von 12.5 und liegt in dem erwarteten Bereich für einen effizienten TADF-Emitter. Die gemessenen photophysikalischen Daten charakterisieren $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**) eindeutig als TADF-Emitter.

Tabelle 2.6.4.1: Zusammenfassung der photophysikalischen Daten von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**).

	$[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (13)
λ_{max} (300 K) [nm] ^a	560
τ (300 K) [μs]	11.7
Φ_{PL} (300 K) ^b	0.78
k_r (300 K) [10^4 s^{-1}]	5.0
k_{nr} (300 K) [10^4 s^{-1}]	3.5
λ_{max} (77 K) [nm] ^a	575
τ (77 K) [μs]	253.2
Φ_{PL} (77 K) ^b	1.00
k_r (77 K) [10^4 s^{-1}]	0.4

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$,^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 , λ_{max} entspricht der Wellenlänge am Maximum der Emissionsbande, τ entspricht Lebensdauer bzw. Abklingzeit, Φ_{PL} entspricht der Quantenausbeute, k_r der radiativen Rate, k_{nr} der nicht-radiativen Rate.

Darüber hinaus wurden auch die Quantenausbeuten Φ_{PL} der Verbindungen **14**, **15** und **16** bestimmt. Mit Werten von 0.53 (**14**) bis 0.11 (**16**) liegen sie im niedrigen bis moderaten Bereich (Tab. 2.6.4.2). Die Verwendung von Selenolaten führte zu keiner Erhöhung der Quantenausbeute.

Tabelle 2.6.4.2: Zusammenfassung der gemessenen photophysikalischen Werte für $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**14**), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**15**) und $[\text{Cu}(\text{SePh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**16**).

Verbindung	λ_{max} (300 K) [nm] ^a	Φ_{PL} (300 K) ^b
14	512	0.43
15	532	0.32
16	519	0.11

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 .

2.7 Mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit 1-Phenyl-1*H*-pyrazolphosphan-Liganden

2.7.1 Motivation und Zielsetzung

Ergänzend zu den dimeren Cu(I)-Halogenid-, -Phenylthiolat- und -Phenylselenolat-Komplexen wurde das Potential der Phenylpyrazol-basierten NNP-Liganden für die Bildung mononuklearer Komplexe untersucht. Als theoretische Basis für dieses Projekt wurden einige prominente Beispiele für lumineszente, mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe herangezogen.

Das schon seit einigen Jahren bekannte modulare System $[\text{CuX}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ist die Basis für einige Veröffentlichungen. Dabei wurden in der Regel Modifikationen des Liganden in Zusammenhang mit der Lumineszenz gebracht. Die Modifikationen wurden durch den Austausch des Pyridins (py), durch Derivate des Pyridins, wie *iso*-Chinolin oder Naphtyridin, sowie andere Heteroaromaten erreicht.^{93–97} KATO *et al.* füllten drei Veröffentlichungen mit diversen Beispielen des Systems $[\text{CuX}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]$ (Abb. 2.7.1.1).^{93,94,97} Mitunter zeigten die Verbindungen sehr gute Quantenausbeuten bis zu $\Phi_{\text{PL}} = 0.95$ und offenbarten damit das Potential dieser einfach konstruierten Emitter-Systeme. Ergänzend sei hier noch darauf hingewiesen, dass die Quantenausbeuten bei diesen Verbindungen i.d.R. an kristallinen Proben gemessen wurden, da die Komplexe in Lösung, aufgrund von dissoziativen Zersetzungen oder Dimerisierung instabil sind. Aufgrund der rigiden Umgebung innerhalb des Kristalls sind im Vergleich zu Pulverproben oder Polymer-gebetteten Proben deutlich gesteigerte Quantenausbeuten zu erwarten.^{93,94}

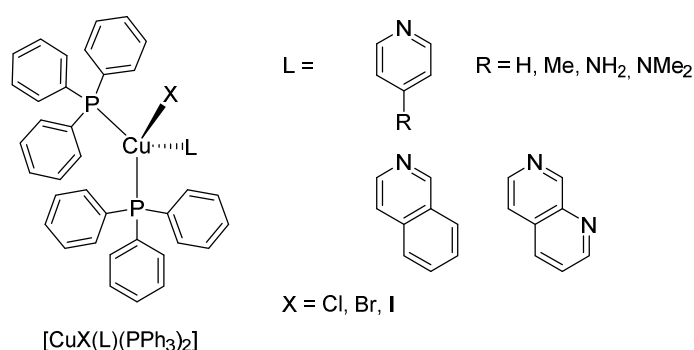


Abb. 2.7.1.1: Beispiele für mononukleare, lumineszente Cu(I)-Komplexe.^{93,94}

Im Jahr 2017 veröffentlichten WANG *et al.* die photophysikalischen Eigenschaften von mononuklearen Komplexen des Typs $[\text{CuI}(\text{NNP})(\text{PPh}_3)]$, also eines ähnlichen, wie das in diesem Kapitel untersuchten Systems. Als Liganden wurden 2-(2-Diphenylphosphanylphenyl)pyridin und 4-(2-Diphenylphosphinophenyl)-1-methyl-1*H*-1,2,3-triazol verwendet (Abb. 2.7.1.2).⁹⁸ Die

Quantenausbeuten der beiden erhaltenen Cu(I)-Iodid-Komplexe betrugen im Kristall bis zu $\Phi_{PL} = 0.33$ und in Lösung bis zu $\Phi_{PL} = 0.97$. Auch hier sei wiederum darauf aufmerksam gemacht, dass die Quantenausbeuten im Kristall deutlich erhöht sind gegenüber Pulverproben. Die Quantenausbeuten der Pulverproben betragen lediglich $\Phi_{PL} = 0.15$ bis 0.27. Ebenso sind die lösungsbasierten Messungen unter der Einschränkung zu betrachten, dass es sich dabei um Messungen in 2-Methyltetrahydrofuran (2-Me-THF) bei einer Temperatur von 77 K handelt. Da 2-Me-THF bei 77 K zu einer glasartigen Schmelze erstarrt, führt eine Einbettung von Emitter-Materialien in diese Matrix, ebenfalls aufgrund der deutlichen Erhöhung der Rigidität der Umgebung, zu deutlich gesteigerten Quantenausbeuten. Die Durchführung von Messungen in 2-Me-THF bei 77 K wird als Standardverfahren verwendet, um gesteigerte Quantenausbeuten und spezielle Effekte bei photophysikalischen Messungen zu beobachten.⁹⁹

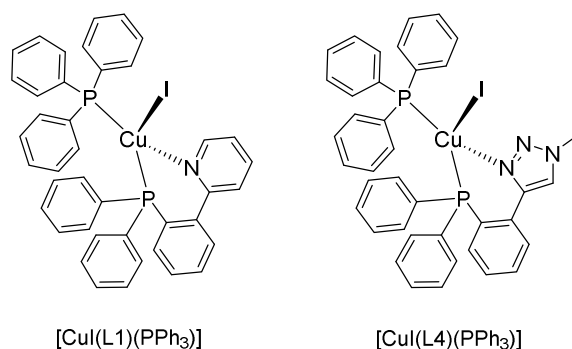
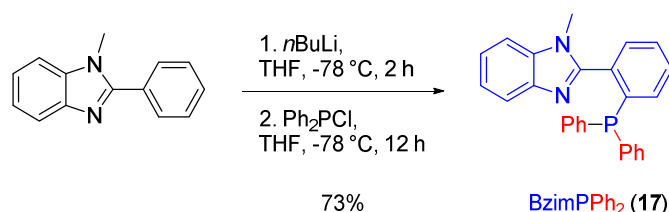


Abb. 2.7.1.2: Beispiele für Komplexe des Typs [CuI(N∩P)(PPh₃)].⁹⁸

Die in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen sollen im Wesentlichen klären, inwiefern die Modifikation von mononuklearen Komplexen des Systems [CuX(N∩P)(EPh₃)] (mit X = Cl, Br I; E = As, P, N∩P = H₃pzPPh₂ (**1**), Me₂pyPPh₂ (**2**), Me₃pzPPh₂ (**3**) und BzimPPh₂ (**17**)) erfolgen kann. Dabei soll in Analogie zu den bereits diskutierten Modifikationen der dimeren Cu(I)-Komplexe ebenfalls die Sterik erhöht werden, sowie die Pentele innerhalb der monodentaten Liganden variiert werden. Die Verwendung des Liganden BzimPPh₂ (**17**) soll durch die Orientierung des Benzimidazol-Rests in die Koordinationssphäre eine deutliche Erhöhung der sterischen Hinderung um das Cu(I)-Atom erzeugen. Anhand des Zusammenhangs zwischen chemischer Modifikation sowie struktureller und photophysikalischer Messdaten soll eine Optimierung des Systems untersucht werden.

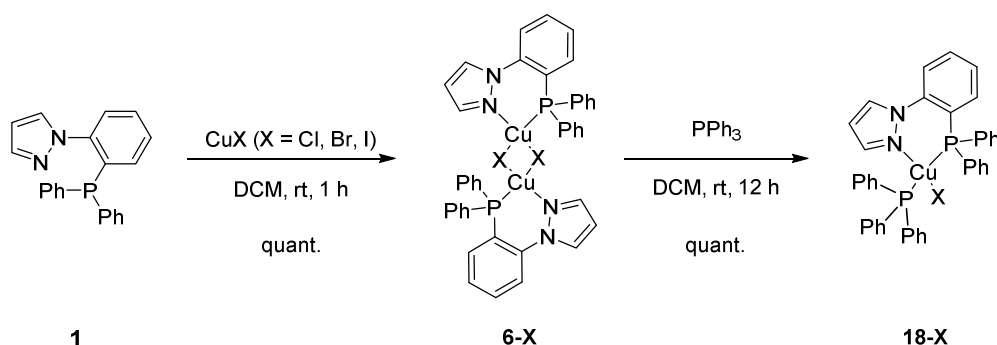
2.7.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des bereits literaturbekannten Liganden 2-(2-Diphenylphosphanylphenyl)-1-methylbenzimidazol (**17**, BzimPPh₂) erfolgte über eine optimierte Route. Dabei wurde 1-Methyl-2-Phenylbenzimidazol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi *ortho*-metalliert und mit Chlorodiphenylphosphin umgesetzt. Mit Ausbeuten von 73% (Lit.: 61%¹⁰⁰, 80%¹⁰¹) liegt diese Syntheseroute im Bereich der literaturbekannten Synthesen, welche stets von 1-Methyl-2-(2-bromophenyl)benzimidazol ausgehen.^{100–103}



Schema 2.7.2.1: Synthese von BzimPPh₂ (**17**).

Die Synthese der Komplexe wurde über die Umsetzung von äquimolaren Mengen des entsprechenden Cu(I)-Halogenids mit dem Liganden und darauffolgender Umsetzung des gebildeten dimeren Komplexes mit einem minimalen Überschuss des monodentaten Liganden erreicht (Abb. 2.7.2.2.). Die Synthese wurde für H₃pzPPh₂ (**1**), Me₂pyPPh₂ (**2**), Me₃pzPPh₂ (**3**) und BzimPPh₂ (**17**) in analoger Weise durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen Dichlormethan verwendet. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit Diethylether und Pentan.



Schema 2.7.2.2: Synthese der Cu(I)-Halogenid-Komplexe am Beispiel von [CuX(H₃pzPPh₂)(PPh₃)] (**18-X**, mit X = Cl, Br, I).

Alle Komplexe mit den Liganden **1**, **2** und **3** wurden als farblose Feststoffe erhalten, während die Komplexe mit dem Liganden BzimPPh₂ (**17**) als gelbe Feststoffe isoliert wurden. Die Komplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

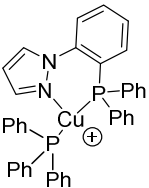
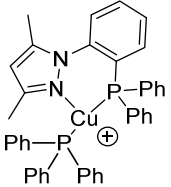
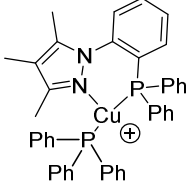
Durch Übersichten von Chloroform- oder Dichlormethan-Lösungen mit Diethylether oder Pentan, konnten von ausgewählten Verbindungen Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen waren aufgrund der Überlagerung der Signale im aromatischen Bereich wenig aussagekräftig und kaum repräsentativ für die einzelnen Verbindungen.

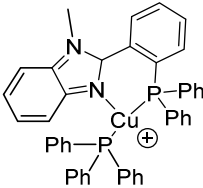
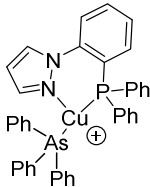
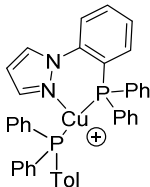
Jedoch konnten die neuen Komplexe **18-X** bis **23** durch die massenspektrometrische Analyse kombiniert mit der Elementaranalyse und den Einkristallstrukturen konsistent nachgewiesen werden.

Massenspektroskopisch konnte für alle hergestellten Komplexe ein charakteristisches Fragment gefunden werden. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich besprochen, wird auch bei den mononuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexe beobachtet, dass die Halogenid-Anionen beim Einbringen in das elektrische Feld abgespalten oder abgefangen werden. Das so entstehende Fragment $[\text{LCu}(\text{ER}_3)]^+$ (mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{L} = \text{N}\cap\text{P}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}$) konnte in allen Fällen detektiert werden und kann als Beweis für die erfolgreiche Synthese heran gezogen werden (Tab. 2.7.2.1 und 2.7.2.2).

Tab. 2.7.2.1: Zusammenfassung der massenspektrometrischen Daten (ESI $^+$).

Verbindung		Fragment (Struktur)	gefunden	berechnet
$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	18-Cl		653.1338	653.1331
$[\text{CuBr}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	18-Br		653.1344	
$[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	18-I		653.1336	
$[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	19-Cl		681.1655	681.1644
$[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	19-Br		681.1655	
$[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	19-I		681.1656	
$[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	20		695.1811	695.1806

Tab. 2.7.2.1: Fortsetzung.

Verbindung		Fragment (Struktur)	gefunden	berechnet
[CuCl(BzimPPh ₂)(PPh ₃)]	21-Cl		717.1633	717.1644
[CuBr(BzimPPh ₂)(PPh ₃)]	21-Br		717.1636	
[CuI(BzimPPh ₂)(PPh ₃)]	21-I		717.1639	
[CuCl(H ₃ pzPPh ₂)(AsPh ₃)]	22		697.0813	697.0810
[CuCl(H ₃ pzPPh ₂)(P(Tol)Ph ₂)]	23		667.1485	667.1493

Darüber hinaus wurden auch Fragmente der Zusammensetzung $[\text{CuL}_2]^+$, sowie $[\text{CuL}]^+$ gefunden, welche sich durch die Dismutierung der Cu(I)-Komplexe bei der Einspritzung in das elektrische Feld ergeben.

Für den Großteil der in Tabelle 2.7.2.1 gezeigten Verbindungen wurden auch die Molekülstrukturen durch Kristallstrukturanalyse erhalten. Die Kristalle kristallisierten entweder im monoklinen oder triklinen Kristallsystem. Im monoklinen Kristallsystem wurde dabei in der Regel in den Raumgruppen $P2_1/c$ oder $P2_1/n$ kristallisiert, während die Kristalle im triklinen System immer in der Raumgruppe $P-1$ kristallisierten.

Im Folgenden werden die Cu(I)-Chlorid-Komplexe exemplarisch für die jeweiligen Komplex-Gruppen diskutiert. Die Molekülstrukturen der sechs abgebildeten Cu(I)-Chlorid-Komplexe zeigen, abgesehen von den individuellen Chelat-Liganden, hinsichtlich der Bindungssituation des Cu(I)-Atoms große Ähnlichkeiten. In allen Komplexen ist das Cu(I)-Ion verzerrt tetraedrisch umgeben. Zwei Koordinationsstellen werden von dem jeweiligen Chelat-Liganden besetzt, eine von dem monodentaten Liganden und eine durch das Halogenid.

Die Bindungswinkel N2-Cu1-Cl1 ($101.6(3)$ - $109.6(4)^\circ$) und P2-Cu1-Cl1 ($104.6(4)$ - $114.2(3)^\circ$) liegen im Bereich des optimalen Tetraederwinkels (109.5°). Der Bindungswinkel N2-Cu1-P1, welcher jeweils durch den bidentaten Liganden und das Cu(I)-Ion vorgegeben wird ist mit $83.4(3)$ - $88.9(4)^\circ$ deutlich spitzer, liegt aber in einem ähnlichen Bereich wie vergleichbare Systeme.^{2,55,98} Aufgrund dieses Winkels sind die benachbarten P1-Cu1-P2-Winkel deutlich stumpfer, um die Winkelsumme von 360° zu erreichen. Die Winkel liegen in einem Bereich von $121.3(2)$ - $126.1(3)^\circ$.

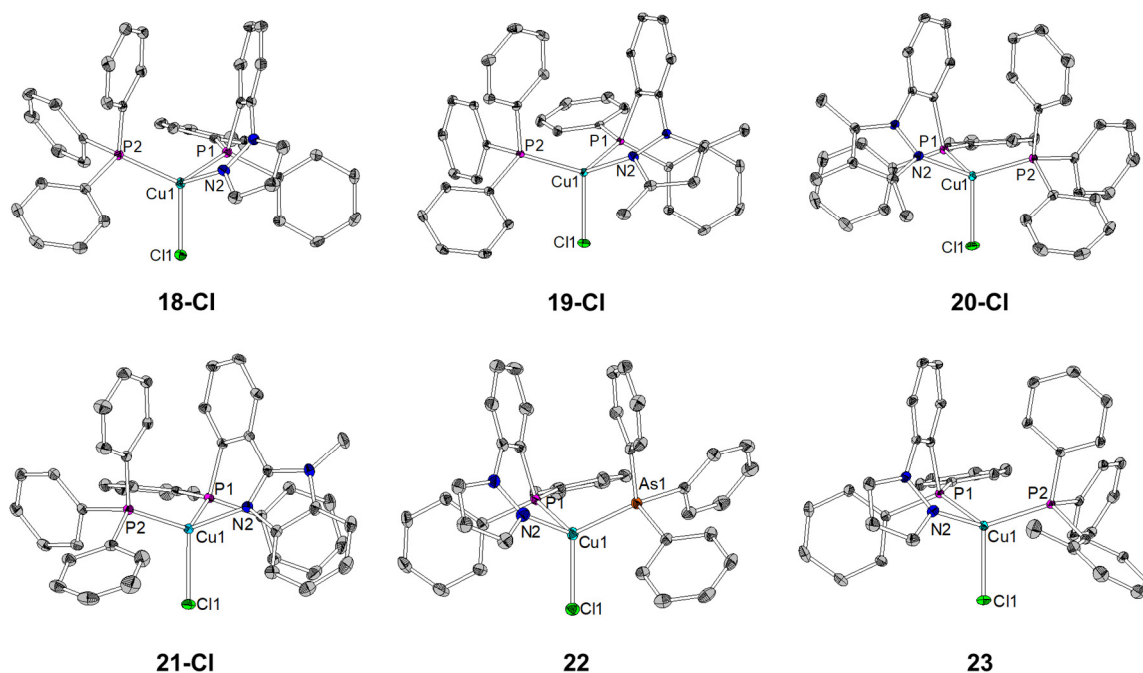


Abb. 2.7.2.1: Molekülstrukturen von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**18-Cl**), $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**19-Cl**), $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**20-Cl**), $[\text{CuCl}(\text{BzimPPH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**21-Cl**), $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPH}_2)(\text{AsPh}_3)]$ (**22**) und $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPH}_2)(\text{P}(\text{Tol})\text{Ph}_2)]$ (**23**) (Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt).

Tab. 2.7.2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Cu(I)-Komplexe **18-20** mit unterschiedlichen Liganden.

Verbindung	18	19	20
Cu1-N2	2.129(2)	2.183(2)	2.154(2)
Cu1-P1	2.254(2)	2.280(6)	2.270(2)
Cu1-P2	2.243(3)	2.256(5)	2.250(3)
Cu1-Cl1	2.312(2)	2.321(4)	2.316(3)
N2-Cu1-P1	86.5(2)	88.9(4)	86.7(4)
N2-Cu1-P2	107.4(2)	114.0(3)	117.5(3)
P1-Cu1-P2	124.2(2)	125.9(3)	126.1(3)
N2-Cu1-Cl1	101.7(2)	106.7(3)	109.6(4)
P1-Cu1-Cl1	115.2(3)	112.2(2)	108.9(2)
P2-Cu1-Cl1	114.2(3)	106.9(2)	106.4(3)

Die Cu-N-Bindungslängen liegen zwischen 2.097(2) Å–2.183(2) Å und sind vergleichbar mit den bereits umfassend diskutierten, dinuklearen Komplexen.⁵⁵ Mit 2.079(2) Å besitzt $[\text{CuCl}(\text{BzimPPH}_2)(\text{PPh}_3)]$ die kürzeste Bindungslänge der aufgeführten mononuklearen Komplexe. Dies lässt sich auf die geringere Elektronendichte des Benzimidazols im Vergleich zum Pyrazol

zurückführen. Die Cu1-P1- bzw. Cu1-P2-Bindungen liegen mit 2.254(2) Å-2.283(4) Å im literaturbekannten Bereich für ähnliche Systeme.^{29,30,55,67,93,94,97,104} Erwartungsgemäß wird im Komplex **22** eine vergleichsweise längere Cu1-As1-Bindung von 2.361(4) Å erhalten. Diese liegt jedoch ebenfalls im bekannten Bereich. Zum Vergleich wird bei [Cu(AsPh₃)₄]BF₄ eine Cu-As-Bindungslänge von 2.504(9) Å gemessen.¹⁰⁵ Bei dem Komplex [Cu(tpyo)(AsPh₃)]PF₆ beträgt die Cu-As-Bindungslänge 2.275(1) Å.⁶⁷ Die Zunahme der Cu1-P2- bzw. Cu1-As1-Bindungslänge von 2.243(3) Å bei [CuCl](H₃pzPPh₂)(PPh₃) zu 2.361(4) Å bei [CuCl](H₃pzPPh₂)(AsPh₃) ist durch die Zunahme der Kovalenzradien (P 1.10 Å; As 1.21 Å) zu erklären.⁵⁶

Tab. 2.7.2.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Cu(I)-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden aus der Kristallstrukturanalyse.

Verbindung	21	22	23
Cu1-N2	2.097(2)	2.104(2)	2.150(2)
Cu1-P1	2.283(4)	2.230(6)	2.275(3)
Cu1-P2/As1	2.245(4)	2.361(4)	2.250(3)
Cu1-Cl1	2.328(4)	2.295(6)	2.299(3)
N2-Cu1-P1	86.1(3)	88.0(3)	83.4(3)
N2-Cu1-P2/As1	117.9(4)	104.2(6)	120.5(3)
P1-Cu1-P2	122.6(2)	121.3(2)	123.7(2)
N2-Cu1-Cl1	108.4(3)	104.3(6)	101.6(3)
P1-Cu1-Cl1	116.1(1)	119.9(2)	116.9(1)
P2/As1-Cu1-Cl1	104.6(4)	112.2(2)	107.4(2)

Die Abschirmung des Cu(I)-Zentrums wird durch ein Zusammenspiel des monodentaten und des Chelat-Liganden erzeugt. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Liganden wie H₃pzPPh₂ (**1**) fällt der größere Anteil der Abschirmung dem monodentaten Liganden (vgl. Komplex **18-Cl** und **23**) zu. Um eine erhöhte sterische Abschirmung des Cu(I)-Zentrums zu erzeugen, wurden unterschiedliche Wege verfolgt.

Die Verwendung der bereits ausgiebig diskutierten Liganden Me₂pzPPh₂ (**2**) und Me₃pzPPh₂ (**3**) sollte eine Erhöhung der Abschirmung durch Methylsubstituenten am Ligandengerüst ermöglichen (vgl. Komplex **19-Cl** und **20-Cl**). Da die Methylgruppen jedoch aufgrund der Koordination an das Cu(I)-Zentrum radial nach außen gerichtet sind, wird keine Erhöhung der Abschirmung erreicht. Der Einfluss der methylsubstituierten Liganden beschränkt sich somit nur auf den energetischen Einfluss durch +I-Effekte.

Die Substitution des PPh₃ durch sterisch anspruchsvollere Liganden, wie z.B. Tri-*ortho*-tolylphosphin (P(*o*Tol)₃) oder Trimesitylphosphin ((P(Mes)₃) sollte für eine deutlich erhöhte Sterik

sorgen. Jedoch zeigte sich, dass Liganden wie $\text{P}(\text{Mes})_3$ oder $\text{P}(\text{oTol})_3$, aber auch andere sterisch anspruchsvolle Liganden wie Triphenylphosphit ($\text{P}(\text{OPh})_3$) oder Tri-*tert*-butylphosphin ($\text{P}(t\text{Bu})_3$), die intermediär gebildeten, dinuklearen Komplexe nicht durch Koordination aufspalten konnten. Selbst unter Reflux-Bedingungen wurde keine Reaktion beobachtet. Die Produkte der jeweiligen Reaktion entsprachen immer dem dimeren Komplex $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$. Anhand der literaturbekannten Molekülstrukturen von $[\text{CuCl}(\text{P}(\text{oTol})_3)]^{106}$ und $[\text{CuBr}(\text{P}(\text{Mes})_3)]^{107}$ lässt sich dies nachvollziehen. Die hohe Abschirmung, welche durch die sterisch anspruchsvollen, organischen Reste erzeugt wird, führt für $\text{P}(\text{Mes})_3$ lediglich zu linear koordinierten Cu(I)-Halogenid-Komplexen. Für $\text{P}(\text{oTol})_3$ werden analog linear koordinierte, mononukleare und trigonal planar koordinierte, dimere Cu(I)-Halogenid-Komplexe beobachtet.^{106–109} Im Umkehrschluss bedeutet dies aber auch, dass die beiden Phosphine aufgrund ihres sterischen Anspruchs zu stark abgeschirmt sind, um das dinukleare Cu(I)-Zentrum von Komplex **18-Cl** oder **19-Cl** anzugreifen. Lediglich Diphenyl-*ortho*-tolylphosphin reagierte mit dem dimeren Komplex **18-Cl** unter Bildung des beschriebenen $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(\text{Tol})\text{Ph}_2)]$ (**23**). Aufgrund der eher geringen Erhöhung der Sterik wurde jedoch kein effizienzsteigernder Effekt beobachtet. Im Gegenteil scheint die Tolyf-Funktion zusätzliche nicht-radiative Pfade zu eröffnen, die sich negativ auf die Effizienz auswirken.

Eine deutliche Erhöhung der Abschirmung des Cu(I)-Zentrums, sowie der Rigidität des Systems wird durch die Verwendung des Benzimidazol-basierten Liganden BzimPPh₂ (**17**) erreicht. Im Komplex ist der Benzimidazol-Rest in die Koordinationssphäre des Cu(I)-Halogenids orientiert und schränkt dessen Beweglichkeit in Kombination mit den beiden PPh₃-Einheiten ein. Die Einschränkung nimmt mit zunehmender Größe des Halogenids zu.

Die Verwendung von Triphenylarsin (AsPh_3) bzw. Triphenylstibin (SbPh_3) als monodentate Liganden wurde nicht unter dem Aspekt der Erhöhung der Sterik durchgeführt. Hier sollte eine Beteiligung der Arsen- bzw. Antimon-Atomorbitale an den am elektronischen Übergang Molekülorbitalen zu einer Erhöhung der Effizienz führen. Die *intersystem crossing* - Raten (ISC) sollten durch die höhere Spin-Bahn-Kopplung der schweren Homologen eine Begünstigung erfahren. Dieser so genannte Schweratomeffekt wird vor allem bei dem Design von effizienten Phosphoreszenz-Emittern genutzt, um durch ISC eine bessere Konvertierung von Singulett-Zuständen in Triplet-Zustände zu erreichen (vgl. *triplet harvesting*). Auch bei dem durch TIMO GNEUSS untersuchten Komplex $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{AsPh}_3)]\text{PF}_6$ führte die Verwendung von AsPh_3 statt PPh_3 zu einer deutlichen Steigerung der Effizienz.^{67,110,111}

2.7.3 Photophysikalische Untersuchungen

Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften wurden sowohl Pulver-Emissionsspektren aufgenommen als auch die Quantenausbeuten und Abklingdauern durch MAHBOUBEH JAMSHIDI an der Universität Regensburg bestimmt.

Wenig überraschend und in Übereinstimmung mit den dimeren Cu(I)-Halogenid-Komplexen, zeigen auch die mononuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexe vorwiegend Emissionen im tiefblauen bis grünen Bereich. Darüber hinaus sind die gemessenen Emissionsbanden sehr breit und unstrukturiert, was auf Charge-Transfer-Banden hinweist, sodass bei der Anregung und Emission von MLCT-Übergängen ausgegangen werden kann.

Bei der genauen Betrachtung der Spektren von $[\text{CuX}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**18-Cl**), Br (**18-Br**), I (**18-I**)) ist eine Blauverschiebung mit zunehmender Größe (Cl : 493 nm; Br : 477 nm; I : 479 nm) der Halogenide zu beobachten – ein bekanntes Phänomen.^{1,2,30,67} Durch die zunehmende Ligandenfeldaufspaltung, im Einklang mit der spektrochemischen Reihe, wird eine Vergrößerung des Abstands der Grenzorbitale erreicht und somit eine energetische Erhöhung des Übergangs (Abb. 2.7.3.1).

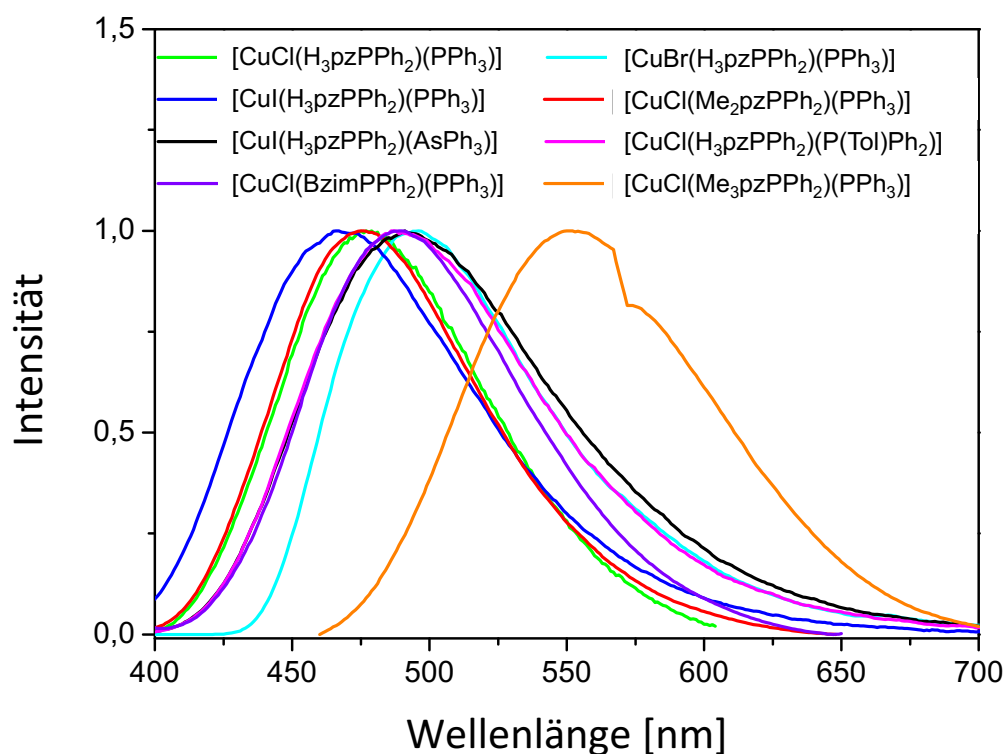


Abb. 2.7.3.1: Vergleich der gemessenen Emissionsspektren ausgewählter mononuklearer Cu(I)-Halogenid-Komplexe (Pulver, 300 K, $\lambda_{\text{Exc}} = 350$ nm).

Eine deutliche Blauverschiebung ist für $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**19-Cl**) zu beobachten, welcher gleichzeitig die Lumineszenz mit der niedrigsten Wellenlänge ($\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ nm}$) der verglichenen mononuklearen Komplexe aufweist. Hier zeigt sich ebenfalls eine Analogie zu dem entsprechenden dimeren Komplex $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ (**7-Cl**), welcher im Vergleich zu den beiden Derivaten $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**6-Cl**) und $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**8-Cl**) ebenfalls deutlich stärker blauverschoben ist. Durch den +I-Effekt der beiden Methylsubstituenten, wird das Liganden-Gerüst und somit bei Vorliegen eines (M+X)LCT-Übergangs auch das LUMO energetisch angehoben (Abb. 2.7.3.1, Tab. 2.7.3.2).

Nur geringe Verschiebungen der Emissionsspektren sind hingegen bei $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**20-Cl**, $\lambda_{\text{max}} = 491 \text{ nm}$), $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{AsPh}_3)]$ (**22**, $\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$) und $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(\text{Tol})\text{Ph}_2)]$ (**23**, $\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$) zu beobachten. Eine analoge Beobachtung wird auch bei den vergleichbaren dimeren Cu(I)-Komplexen **6-Cl** und **8-Cl** gemacht.

Ebenso ist auch der geringe Einfluss der Substitution von PPh_3 durch $\text{P}(\text{Tol})\text{Ph}_2$ auf die Emissionswellenlänge wenig überraschend. Anhand der Tabelle 2.7.3.2 zeigt sich eine negative Beeinflussung der Quantenausbeute des Komplexes **23** und somit der Effizienz.

Um Hinweise über die Natur der Lumineszenz zu bekommen, wurden für die beiden Verbindungen **18-Cl** und **22** neben den Emissionsspektren und Quantenausbeuten auch die Emissionsabklingzeiten und die radiativen Raten bestimmt. Beide Verbindungen zeigen deutliche Anzeichen für eine Lumineszenz in Form von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz. Die Verringerung der Emissionsabklingzeit $\tau = 257 \mu\text{s}$ (**18-Cl**) bzw. $307 \mu\text{s}$ (**22**) bei 77 K, auf $24 \mu\text{s}$ bzw. $21 \mu\text{s}$ weist deutlich auf das Vorliegen unterschiedlicher, strahlender Relaxationskanäle hin. Ebenso ist die Zunahme der radiativen Rate k_r von 77 K auf 300 K um den Faktor vier ein Indiz für eine TADF, auch wenn Ratensteigerungen anderer TADF-Cu(I)-Emitter zum Teil eine Faktor >30 aufweisen.^{2,39,53}

Kontraintuitiv ist die Blauverschiebung von λ_{max} bei 77 K für **18-Cl** bzw. die geringe Rotverschiebung für **22**. Hier wären deutliche Rotverschiebungen beim Auftreten von TADF zu erwarten. Die Veränderung der Emissionslebensdauern und radiativen Raten weisen auf das Auftreten von TADF oder einer kombinierten Emission von TADF und Phosphoreszenz hin.

Tabelle 2.7.3.1: Photophysikalische Daten von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**18-Cl**) und $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{AsPh}_3)]$ (**22**).

	$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{AsPh}_3)]$
λ_{max} (300 K) [nm] ^a	493	494
τ (300 K) [μs]	24	21
Φ_{PL} (300 K) ^b	0.38	0.37
k_r (300 K) [10^4 s^{-1}]	1.6	1.8
k_{nr} (300 K) [10^4 s^{-1}]	2.6	3.0
λ_{max} (77 K) [nm] ^a	497	495
τ (77 K) [μs]	257	307
Φ_{PL} (77 K) ^b	1.00	0.68
k_r (77 K) [10^4 s^{-1}]	0.4	0.2

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 , λ_{max} entspricht der Wellenlänge am Maximum der Emissionsbande, τ entspricht Lebensdauer bzw. Abklingzeit, Φ_{PL} entspricht der Quantenausbeute, k_r der radiativen Rate, k_{nr} der nicht-radiativen Rate.

Tabelle 2.7.3.2: Zusammenfassung der gemessenen photophysikalischen Daten.

		λ_{max} (300 K) [nm] ^a	Φ_{PL} (300 K) ^b
$[\text{CuBr}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	18-Br	477	-
$[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	18-I	479	-
$[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	19-Cl	467	0.09
$[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	20-Cl	491	-
$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(\text{Tol})\text{Ph}_3)]$	23	488	0.27
$[\text{CuCl}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	21-Cl	582	0.04
$[\text{CuBr}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	21-Br	565	0.14
$[\text{CuI}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$	21-I	552	0.54

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 .

Aufgrund der schwachen Lumineszenz bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) wurden von den CuBr- und CuI-Komplexen keine Quantenausbeuten bestimmt.

Zuletzt soll auf die photophysikalischen Eigenschaften der Benzimidazol-basierten Cu(I)-Komplexe eingegangen werden. Die Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**21-X**, X = Cl, Br, I) zeigen Emissionen mit Wellenlängen im gelben bis orangenen Bereich. Wie bereits zuvor beschrieben, ist auch hier der Einfluss der Ligandenfeldaufspaltung der unterschiedlichen Halogenide auf die Emission zu erkennen. So zeigen die Komplexe ausgehend von **21-I** mit

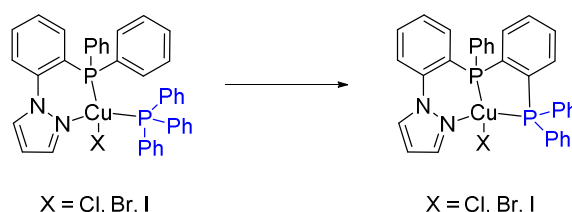
$\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$, über **21-Br** mit $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ bis **21-Cl** mit $\lambda_{\text{max}} = 582 \text{ nm}$ eine deutliche Rotverschiebung.

Wie im vorangegangenen Abschnitt 2.7.2 prognostiziert, erfahren die Komplexe durch den größeren sterischen Anspruch des Chelat-Liganden auch eine Erhöhung der Rigidität des Komplexes, die sich erst bei zunehmender Größe des Halogenids äußert. Dieser Effekt ist anhand der Quantenausbeuten gut nachvollziehbar, welche ausgehend von **21-Cl** mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.04$, über den entsprechenden CuBr-Komplex **21-Br** ($\Phi_{\text{PL}} = 0.14$), hin zum CuI-Komplex **21-I**, mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.54$ deutlich zunimmt. Dies wird als weiterer Beweis dafür herangezogen, dass eine Erhöhung der Rigidität des Systems einen eindeutigen Effekt auf dessen Effizienz hat.^{35,39,53,83}

2.8 Mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit tridentaten 1-Phenyl-1*H*-pyrazolphosphan-Liganden

2.8.1 Motivation und Zielsetzung

Das in der Masterarbeit begonnene Projekt *Cu(I)-Komplexe mit 1-Phenylpyrazolphosphin-Liganden* wurde im Hinblick auf die Rigidität des Systems modifiziert. Dabei wurden durch verschiedene Variationen des Ligandengerüsts als auch Modifikationen des dinuklearen Cu(I)-Kerns (Chalkogenolate) eine deutliche Erhöhung der Rigidität erreicht.



Schema. 2.8.1.1: Konzept für die Weiterentwicklung des 1-Phenylpyrazolphosphin-Ligandengerüsts.

Anhand der photophysikalischen Daten konnte gezeigt werden, dass eine bessere Abschirmung des Cu(I)-Atoms und ein höherer sterischer Anspruch zu einer gesteigerten Quantenausbeute führen. Durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden konnte die Quantenausbeute um 26% und im Fall der Cu(I)-Chalkogenid-Komplexe sogar um 35% gesteigert werden. Darüber hinaus konnte mithilfe unterschiedlicher photophysikalischer Parameter nachgewiesen werden, dass es sich bei allen dimeren Komplexen um eine Lumineszenz in Form von TADF handelt.

Darüber hinaus konnte im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden, dass analoge Modifikationen bei mononuklearen Derivaten der Cu(I)-Komplexe zu ähnlichen Eigenschaften führen, wodurch hier ebenfalls eine Lumineszenz in Form von TADF beobachtet werden kann.

Auf Basis dieser Ergebnisse soll nun eine Weiterentwicklung des Ligandensystems erfolgen. Wie bereits beschrieben, stellt die Verzerrung des Moleküls bei Anregung einen der Hauptkanäle für nicht-radiative Relaxation dar. Eine logische und konsequente Entwicklung des Systems hin zu stabileren Komplexen mit erhöhter Rigidität und damit höherer Effizienz des Systems kann durch Verwendung von verbrückenden Liganden und Erhöhung der Sterik erfolgen.^{112,113}

Ausgehend von den untersuchten, mononuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexen würde eine Verknüpfung des Chelatliganden mit dem monodentaten Phosphin-Liganden einen Liganden des Typs NNPNP ergeben, der eine deutlich rigidere Umgebung um das Cu(I)-Zentrum schaffen sollte, sich aber bezüglich der photophysikalischen Eigenschaften ähnlich verhalten müsste.

In der Literatur gibt es lediglich zwei vergleichbare Beispiele für Liganden des Typs $\text{N}\text{P}\text{P}\text{P}$ ¹¹⁴ bzw. $\text{P}\text{P}\text{P}\text{P}$ ¹¹⁵ und deren $\text{Cu}(\text{I})$ -Halogenid-Komplexe.

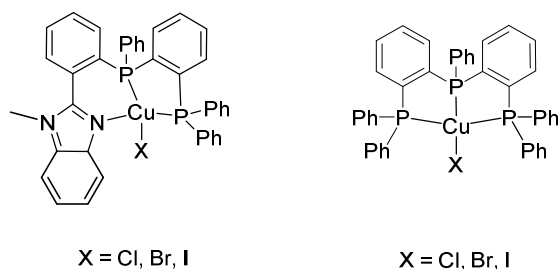


Abb. 2.8.1.1: Bekannte $\text{Cu}(\text{I})$ -Halogenid-Komplexe mit Liganden des Typs $\text{N}\text{P}\text{P}\text{P}$ ¹¹⁴ (links) und $\text{P}\text{P}\text{P}\text{P}$ ¹¹⁵ (rechts).

Während die Verbindung des Typs $[\text{CuX}(\text{N}\text{P}\text{P}\text{P})]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Inhalt eines japanischen Patents der Fa. SUMITOMO CHEMICALS LTD. ist und umfassende photophysikalische Daten fehlen, ist die Verbindung des Typs $[\text{CuBr}(\text{P}\text{P}\text{P}\text{P})]$ eingehend auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht worden.

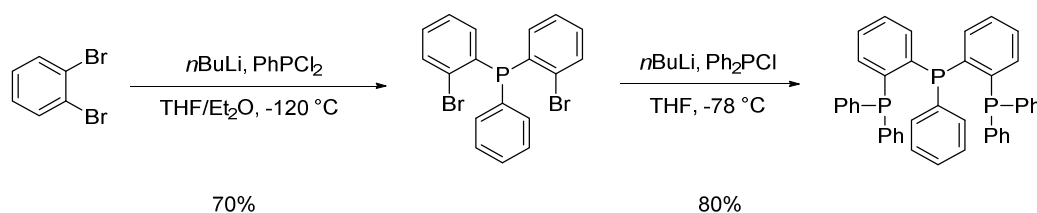
Besonders interessant ist, dass der beschriebene Komplex $[\text{CuBr}(\text{P}\text{P}\text{P}\text{P})]$ bei Anregung zwar eine geringe strukturelle Verzerrung vollzieht, jedoch beim Übergang vom T_1 - in den S_1 -Zustand kaum weiter verzerrt wird. Dies, kombiniert mit einer kleinen Energielücke $\Delta\text{E}(\text{S}_1\text{-T}_1)$ zwischen dem angeregten Triplett- und Singulett-Zustand, ermöglicht eine effiziente Lumineszenz durch so genannte kombinierte Emission. Diese liegt vor, wenn sowohl eine Phosphoreszenz als auch eine verzögerte Fluoreszenz in Form von TADF auftritt.¹¹⁵ Hierdurch zeigen die Halogenid-Komplexe hohe Quantenausbeuten Φ_{PL} von 0.76 (Cl) bis zu 0.83 (I).

Aufgrund der guten Lumineszenz-Eigenschaften wurde eine OLED gebaut. Die externe Quantenausbeute dieser OLED ist mit EQE von 16.3% einer der höchsten bis dato gemessenen Werte für $\text{Cu}(\text{I})$ -Halogenid-Komplexe.¹¹⁵ Die externe Quantenausbeute ist das Maß für die Lichtauskopplung aus einem OLED.

2.8.2 Synthese und Charakterisierung des Liganden

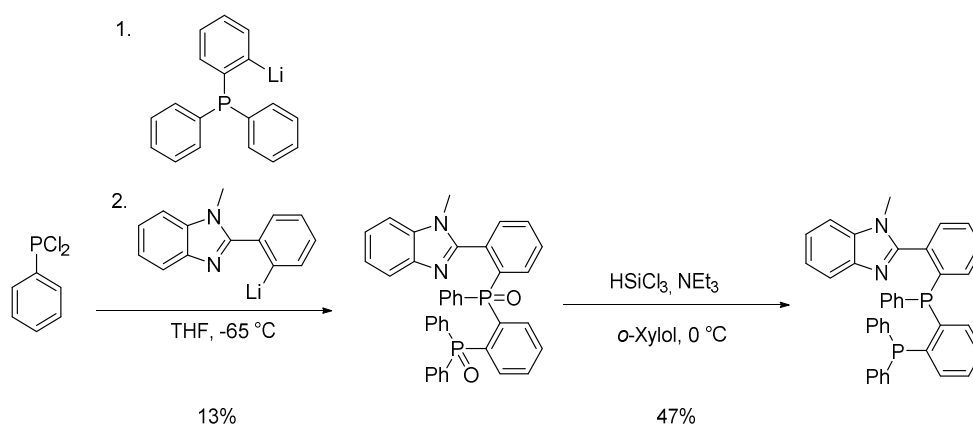
Die Synthese der beiden literaturbekannten Liganden $\text{N}\text{P}\text{P}\text{P}$ und $\text{P}\text{P}\text{P}\text{P}$ erfolgt über Standardprozeduren unter Verwendung von $n\text{BuLi}$ als Metallierungsmittel und Chlorphosphin-Derivaten zur Funktionalisierung.

Die Synthese des tridentaten Phosphin-Liganden PNPNP führt mit hoher Ausbeute und Selektivität zum gewünschten Produkt. (Schema 2.8.2.1).



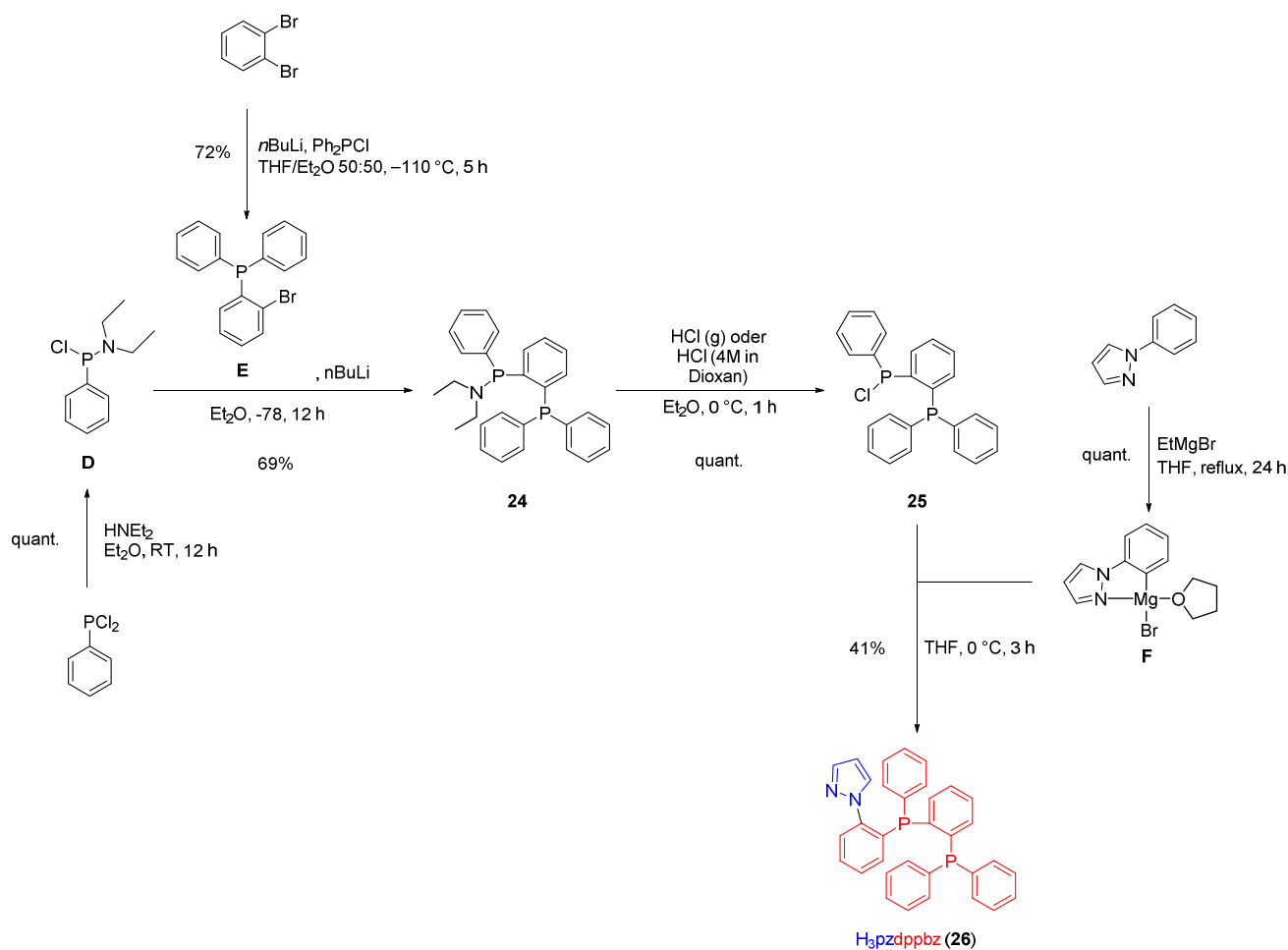
Schema 2.8.2.1: Synthese von PNPNP.¹¹⁵

Anders ist dies bei der Synthese des NNPNP-Liganden, bei der bereits im ersten Schritt diverse Nebenprodukte gebildet werden, da mehrfache Substitutionen durch stöchiometrischen Einsatz der Reaktanden nicht unterbunden werden können. Darüber hinaus ist eine kinetische Kontrolle der Substitution - einfache bzw. zweifache Substitutionen von Chlorphosphin-Derivaten mit lithiierten Reaktanden laufen bereits bei -78 °C ab - nicht möglich, sodass in beiden Reaktionsschritten der ersten Stufe sowohl einfach als auch zweifach substituierte Spezies entstehen. Aufgrund dieses Sachverhalts ist zudem eine aufwendige chromatographische Trennung der entstandenen Spezies nötig. Die Ausbeute der ersten Stufe ist mit 13% gering und durch einen weiteren Reduktionsschritt sinkt die Gesamtausbeute auf 6%.



Schema 2.8.2.2: Synthese von NNPNP.¹¹⁴

Aufgrund der oben geschilderten Nachteile wurde die Synthese des Liganden (2-(Diphenylphosphanyl)phenyl)(2-(1*H*-pyrazolyl)phenyl)phenylphosphin (**26**, H₃pzdppbz) über eine andere Route angestrebt. Um eine Mehrfachsubstitution zu unterbinden, wurden amid-geschützte Chlorphosphin-Derivate, wie z.B. Diethylaminochlorphenylphosphin verwendet. Die Verwendung dieser Aminochlorphosphine ermöglicht die selektive, einfache Substitution des Phosphins unter Verwendung von lithiierten Nukleophilen.



Schema 2.8.2.3: Synthese des Liganden $\text{H}_3\text{pzdppbz}$ (**26**) ausgehend von Dichlorphenylphosphin.

Ausgegangen wurde bei der Synthese von Dichlorphenylphosphin, welches nach einer bekannten Synthese mit Diethylamin zu Diethylaminochlorphenylphosphin (**D**) umgesetzt wurde.¹¹⁶ Parallel führt eine Umsetzung von *ortho*-Dibrombenzol bei -110°C mit $n\text{BuLi}$ -Lösung und Chlordiphenylphosphin zu 1-Diphenylphosphin-2-brombenzol (**E**).¹¹⁷

Eine Reaktion von 1-Diphenylphosphin-2-brombenzol mit $n\text{BuLi}$ bei -78°C erzeugt *in situ* das gewünschte 1-Diphenylphosphin-2-lithio-benzol, welches im Anschluss durch Diethylaminochlorphenylphosphin abgefangen wird und zu Diethylamino(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)phenylphosphin (**24**) reagiert. Eine Entschützung bzw. Chlorierung der Phosphin-Funktionalität kann quantitativ durch eine Umsetzung mit Chlorwasserstoff (gasförmig oder in 1,4-Dioxan-Lösung) erfolgen. Das generierte Chlor(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)phenylphosphin (**25**) kann im nächsten Schritt mit einem metallierten Nukleophil der Wahl reagiert werden. Hierfür wird 1-Phenylpyrazol durch Umsetzung mit Ethylmagnesiumbromid unter Reflux-Bedingungen *ortho*-metalliert. Die Reaktion zwischen Chlor(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)phenylphosphin (**25**) und dem *ortho*-metallierten 1-Phenylpyrazol (**F**) ergibt das Produkt $\text{H}_3\text{pzdppbz}$ (**26**). Die Reaktion kann über drei Stufen weitestgehend in einem

Kolben bzw. einem geschlossenen System durchgeführt werden. Eine Isolierung der Zwischenprodukte ist nicht zwangsläufig nötig. Alle Zwischenprodukte sowie das Produkt fallen als farblose Feststoffe an. Die Aufreinigung wurde durch säulenchromatographische Reinigung (Silicagel, DCM/*n*-Pentan) und im Anschluss durch Umkristallisation erreicht. Die Gesamtausbeute der Syntheseroute liegt bei 29% und ist damit deutlich höher als die literaturbekannte Route (6%).

Der Ligand **26** und dessen Vorstufe **25** wurden durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurde **26** durch ESI^+ -Massenspektrometrie und Elementaranalyse nachgewiesen.

Die Reaktion wurde mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie überwacht. Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten sind beide Phosphor-Atome chemisch nicht äquivalent, weshalb eine Phosphor-Phosphor-Kopplung zu sehen ist. Durch die Phosphor-Phosphor-Kopplung werden in den ^{31}P -NMR-Spektren zwei Dubletts beobachtet (Abb. 2.8.2.1).

Die Signale liegen für **24** mit $\delta_{\text{P}} = 52.4 \text{ ppm}$ und -12.9 ppm bei vergleichbaren chemischen Verschiebungen, wie sie für (Diethylamino)diphenylphosphin ($\delta_{\text{P}} = 66.8 \text{ ppm}^{118}$) und Triphenylphosphin ($\delta_{\text{P}} = -6.0 \text{ ppm}^{119}$) beobachtet werden. Die entsprechende Hochfeldverschiebung der beiden Signale, verglichen zu den Monophosphin-Spezies, wird durch die erhöhte Elektronendichte aufgrund der *ortho*-Stellung verursacht und ist vergleichbar mit Bis(diphenylphosphanyl)benzol ($\delta_{\text{P}} = -13.8 \text{ ppm}^{120}$).

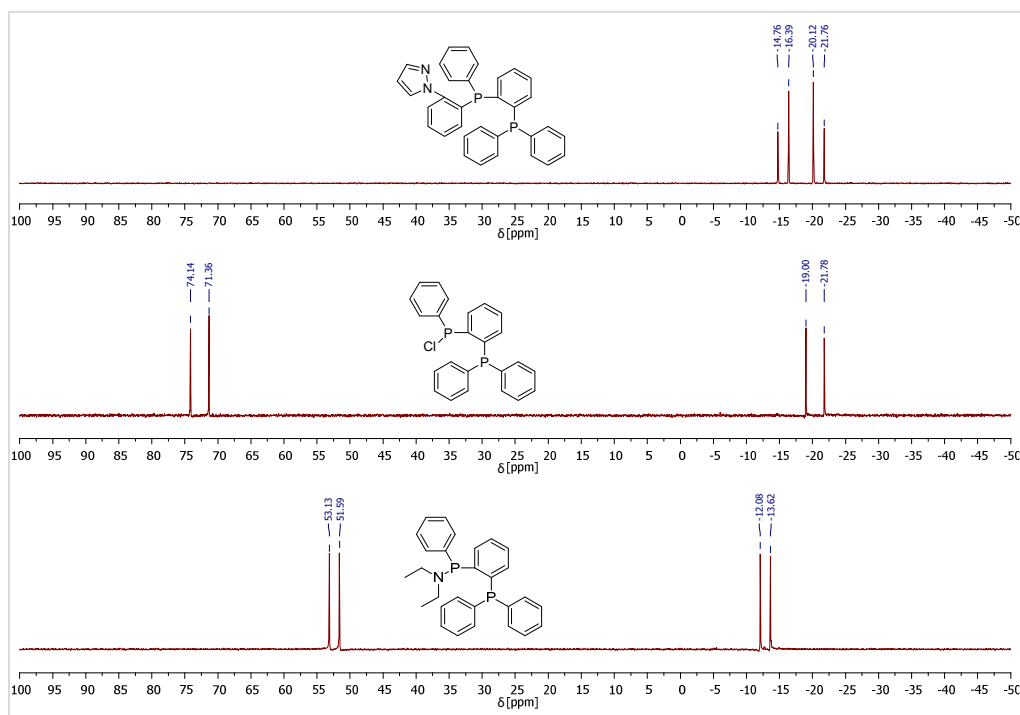


Abb. 2.8.2.1: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktions-Intermediate und des Endproduktes $\text{H}_3\text{pzdppbz}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 300 K).

Bei der Substitution der Diethylamino-Funktion durch Chlor erfährt das entsprechende ^{31}P -NMR-Signal erwartungsgemäß eine Tieffeldverschiebung auf 72.8 ppm und ist vergleichbar mit Chlorodiphenylphosphin ($\delta_{\text{P}} = 80.9 \text{ ppm}$)¹²¹.

Die Verschiebungen für den Liganden $\text{H}_3\text{pzdpbpz}$ (**26**) liegen mit -15.5 ppm und -20.9 ppm im literaturbekannten Bereich für Bis(diphenylphosphanyl)benzol bzw. organisch funktionalisierte Triphenylphosphin-Derivate wie z.B. Tri(*ortho*-tolyl)phosphin ($\delta_{\text{P}} = -28.7 \text{ ppm}$).

Die ermittelten $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten der beiden Verbindungen Diethylamino(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)phenylphosphin (**24**) und $\text{H}_3\text{pzdpbpz}$ (**26**) liegen mit 156 Hz und 165 Hz in dem Bereich, welcher für organische, unterschiedlich substituierte Bisphosphanylbenzole (159 Hz) beobachtet wird.¹²⁰ Theoretisch wird eine Vergrößerung der Kopplungskonstante erwartet, wenn bei einem Bisphosphanylbenzol je ein organischer Rest durch ein Chlor-Atom ersetzt wird. Normalerweise liegen diese Werte bei $>400 \text{ Hz}$, wie z.B. für 1-(Dichlorphosphanyl)-2-(Chlorphenylphosphanyl)benzol mit 406 Hz.¹²⁰ Da in dem hier geschilderten Fall jedoch nur ein Chlor-Atom vorhanden ist, liegt die $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung mit 228 Hz in einem zu erwartenden Bereich.

Auch ein Vergleich der beiden ^1H -NMR-Spektren von **25** (Abb. 2.8.2.2, oben) und des Liganden **26** (Abb. 2.8.2.2, unten) zeigt deutlich die Umsetzung. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, werden auch hier die drei charakteristischen Protonen-Signale der Positionen 3 ($\delta_{\text{H}} = 7.36 \text{ ppm}$), 4 ($\delta_{\text{H}} = 6.15 \text{ ppm}$) und 5 ($\delta_{\text{H}} = 7.74 \text{ ppm}$) des Pyrazols beobachtet.

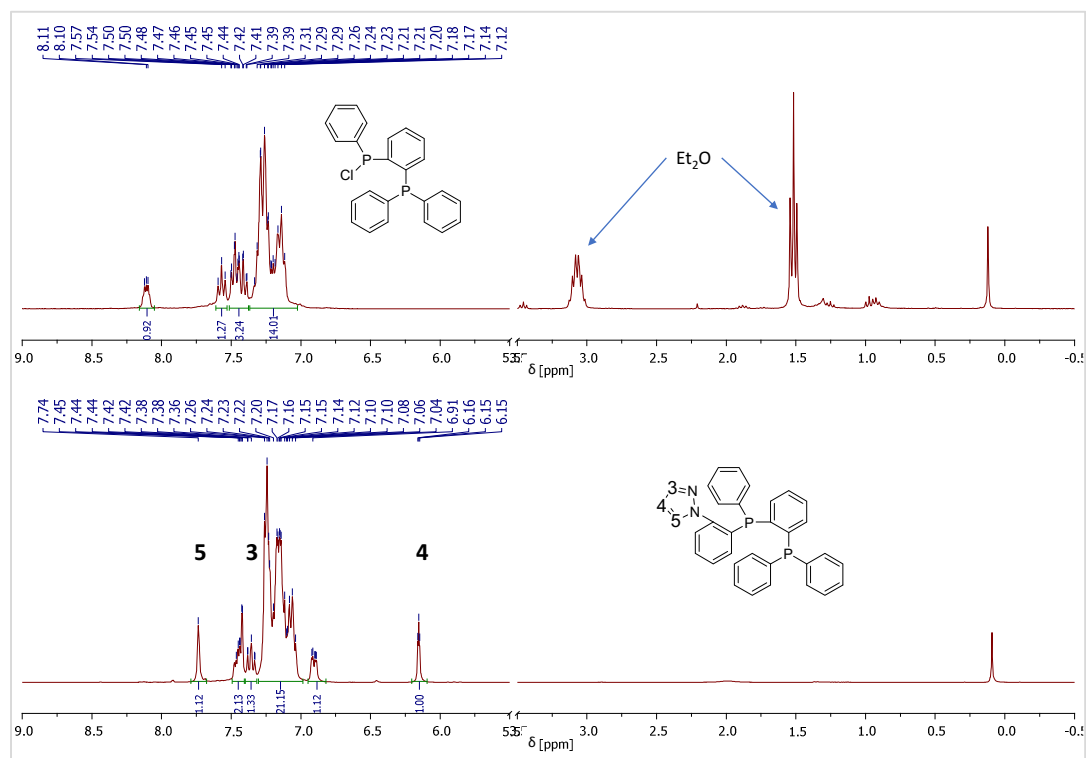
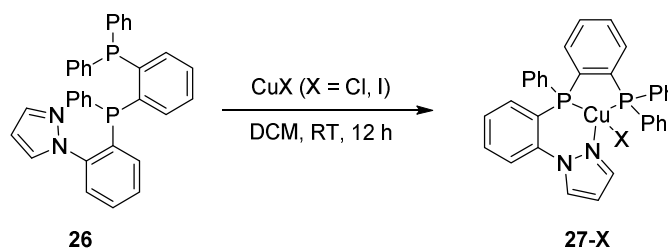


Abb. 2.8.2.2: ^1H -NMR-Spektren des Chlor-Vorläufers (**25**, oben, entnommen aus der Reaktionslösung) und des Liganden $\text{H}_3\text{pzdpbpz}$ (**26**, unten) (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K).

Massenspektroskopisch konnte der Basispeak des Liganden **26** nachgewiesen werden (ESI^+). Es handelt sich dabei um das protonierte Molekülfragment mit einer Masse m/z von 513.1648 (ber. 513.1644).

2.8.3 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Die Reaktion der beiden Komplexe $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-Cl**) und $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-I**) erfolgte durch Umsetzung von äquimolaren Mengen des entsprechenden Cu(I)-Salzes mit dem jeweiligen Liganden in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die Reinigung erfolgte mittels Waschen mit Diethylether und *n*-Pentan.



Schema 2.8.3.1: Synthese der Cu(I)-Komplexe **27-X**.

Die beiden Produkte $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-Cl**) und $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-I**) wurden als farblose Feststoffe erhalten. Durch Bestrahlung der beiden Substanzen mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) konnte eine starke Lumineszenz beobachtet werden. Bereits während der Reaktion konnte bei **27-I** eine schwache, aber wahrnehmbare Lumineszenz in Lösung beobachtet werden.

Die Produkte konnten durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

In Abbildung 2.8.3.1 sind das ^1H -NMR- und das ^{31}P -NMR-Spektrum von Komplex **27-I** exemplarisch abgebildet. Deutlich zu erkennen sind im ^1H -NMR-Spektrum wieder die typischen Protonen-Signale des Pyrazols. Diese sind aufgrund der Koordination an das Cu(I)-Zentrum ins Tieffeld verschoben.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Komplex **27-I** sind ebenfalls zwei Signale zu sehen. Die Signale sind aufgrund der Cu-P-Kopplung und der dynamischen Prozesse der Komplexe in Lösung - Cu(I)-Komplexe liegen in Lösung in einem assoziativen und dissoziativen Gleichgewicht vor^{122,123} - stark verbreitert.

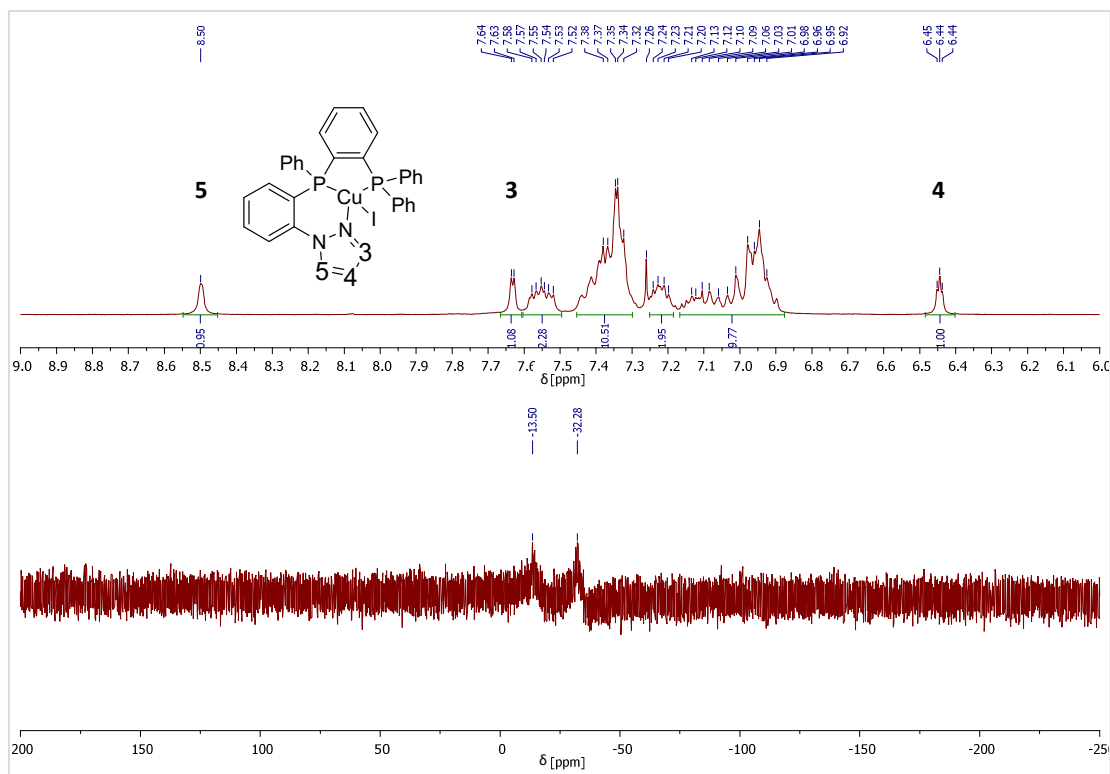


Abb. 2.8.3.1: ¹H-NMR-Spektrum (oben) und ³¹P-NMR-Spektrum (unten) von [CuI(H₃pzdppbz)] (**27-I**) (CDCl₃, 300 MHz/ 101 MHz, 300 K).

Die beiden Komplexe **27-Cl** und **27-I** konnten mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Durch FD⁺-Spektrometrie wurde für den Cu(I)-Iodid-Komplex **27-I** das Molekülfragment [CuI(H₃pzdppbz)] mit $m/z = 701.9928$ (ber. 701.9912) als Basispeak detektiert. Durch die Verwendung von ESI⁺-Spektrometrie für **27-Cl** wurde das Fragment [Cu(H₃pzdppbz)] als Basispeak detektiert. Anhand dieser beiden Messungen kann die Sensitivität der jeweiligen Ionisierungsmethoden gegenüber metallorganischen bzw. koordinativen Cu(I)-Halogenid-Verbindungen verdeutlicht werden.

Durch Übersichten von konzentrierten Dichlormethan-Lösungen der beiden Verbindungen mit Diethylether wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Die Verbindungen [CuCl(H₃pzdppbz)] (**27-Cl**) und [CuI(H₃pzdppbz)] (**27-I**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, mit der Raumgruppe *P*2₁/*c* und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In beiden Verbindungen sind die Cu(I)-Zentren verzerrt tetraedrisch umgeben. Die gemessenen Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich und werden nicht eingehender diskutiert.^{35,46,83,113,115}

Die Bindungswinkel der Moleküle offenbaren die starke Verzerrung. Durch das starre Ligandengerüst sind die Winkel N2-Cu1-P1 (94.5(3)-95.0(5)°) und P1-Cu1-P2 (87.6(2)°) durch den

Liganden vorgegeben. Der Winkel N2-Cu1-P2, welcher die offene Seite des Liganden markiert, ist mit $112.6(3)^\circ$ bis $117.1(5)^\circ$ größer als der Tetraederwinkel (109.4°) und abhängig von dem Biss des Liganden. Besonders auffällig sind die beiden Winkel N2-Cu1-P2 und P1-Cu1-X1 ($130.8(2)$ - $131.0(4)^\circ$), da sie doch erheblich von dem Tetraederwinkel abweichen.

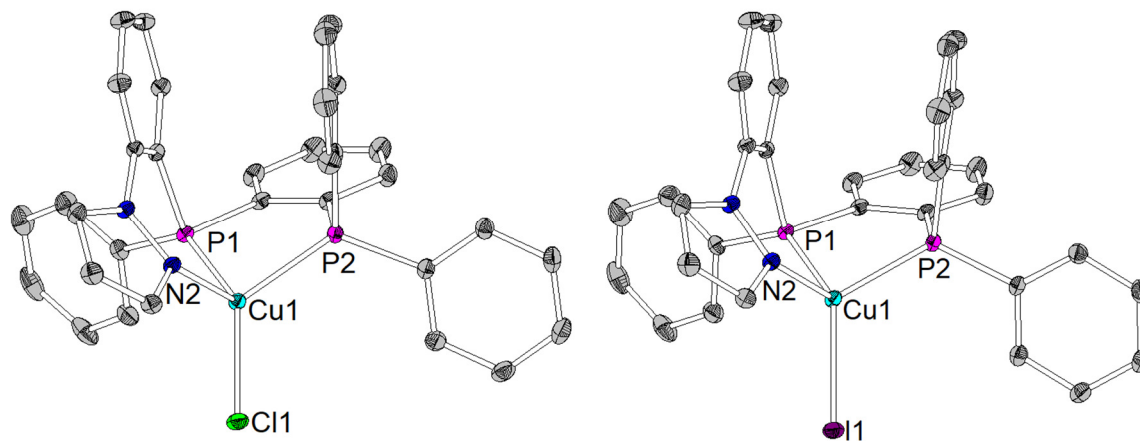


Abb. 2.8.3.2: Molekülstrukturen von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-Cl**, links) und $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-I**, rechts) (Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt).

Die gemessenen Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich und werden nicht eingehender diskutiert.^{35,46,83,113,115}

In beiden Verbindungen sind die Cu(I)-Atome verzerrt tetraedrisch umgeben. Durch das starre Liganden-Gerüst sind die Winkel N2-Cu1-P1 ($94.5(3)$ - $95.0(5)^\circ$) und P1-Cu1-P2 ($87.6(2)^\circ$) vorgegeben. Der Winkel N2-Cu1-P2 ($112.6(3)$ - $117.1(5)^\circ$), welcher die offene Seite des Liganden markiert, ist größer als der ideale Tetraederwinkel (109.4°) und abhängig von der Koordination des Liganden. Die beiden Winkel N2-Cu1-P2 und P1-Cu1-X1 ($130.8(2)$ - $131.0(4)^\circ$) hingegen weichen deutlich von dem idealen Tetraederwinkel ab.

Um Hinweise auf den Freiheitsgrad der Halogenide innerhalb des Komplexes zu erhalten, wurden die Abstände zu den nächstgelegenen Protonen untersucht. Dabei wurden Abstände von 3.111 - 4.107 \AA (CuCl-Komplex) und 3.237 - 3.944 \AA (CuI-Komplex) gemessen. Vergleicht man diese Werte mit den VDW-Radien eines Cl-H-Paars (2.85 \AA) und eines I-H-Paars (3.08 \AA), erhält man eine Differenz von 0.260 \AA für den CuCl-Komplex (**27-Cl**), sowie 0.129 \AA für den CuI-Komplex (**27-I**).¹²⁴ Die Abschirmung, welche durch den Liganden vorgegeben wird, schränkt somit das Halogenid bei **27-Cl** nur halb so stark ein, wie dies bei **27-I** der Fall ist. Im Rückschluss bedeutet dies auch die Möglichkeit einer stärkeren Verzerrung von **27-Cl** im Vergleich zu **27-I** bei einer photophysikalischen Anregung.

Tab. 2.8.3.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [CuCl(H₃pzdppbz)] (**27-Cl**) und [CuI(H₃pzdppbz)] (**27-I**).

	[CuCl(H ₃ pzdppbz)]	[CuI(H ₃ pzdppbz)]
N2-Cu1	2.066(3)	2.048(6)
P1-Cu1	2.252(7)	2.255(5)
P2-Cu1	2.243(4)	2.238(6)
Cu1-X1	2.255(4)	2.542(4)
N2-Cu1-P1	94.5(3)	95.0(5)
N2-Cu1-P2	112.5(3)	117.1(5)
P1-Cu1-P2	87.6(1)	87.6(2)
N2-Cu1-X1	102.8(3)	104.9(5)
P1-Cu1-X1	131.0(4)	130.8(2)
P2-Cu1-X1	124.9(2)	119.8(2)

2.8.4 Quantenchemische Rechnungen

Um einen genaueren Einblick in die Lage der Grenzorbitale und die strukturellen Verzerrungen bei der photophysikalischen Anregung zu bekommen, wurden *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen durchgeführt. Die Rechnungen wurden, wie auch schon in den vorangegangenen Abschnitten von MARIUS KLEIN durchgeführt. Die Rechnungen wurden exemplarisch an dem Komplex [CuCl(H₃pzdppbz)] (**27-Cl**) durchgeführt.

Um Hinweise auf die Art der elektronischen Übergänge zu erhalten, wurden *TD-DFT*-Rechnungen durchgeführt. Es wurden die drei höchsten besetzten Molekülorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2, sowie die drei niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale LUMO, LUMO+1 und LUMO+2 berechnet.

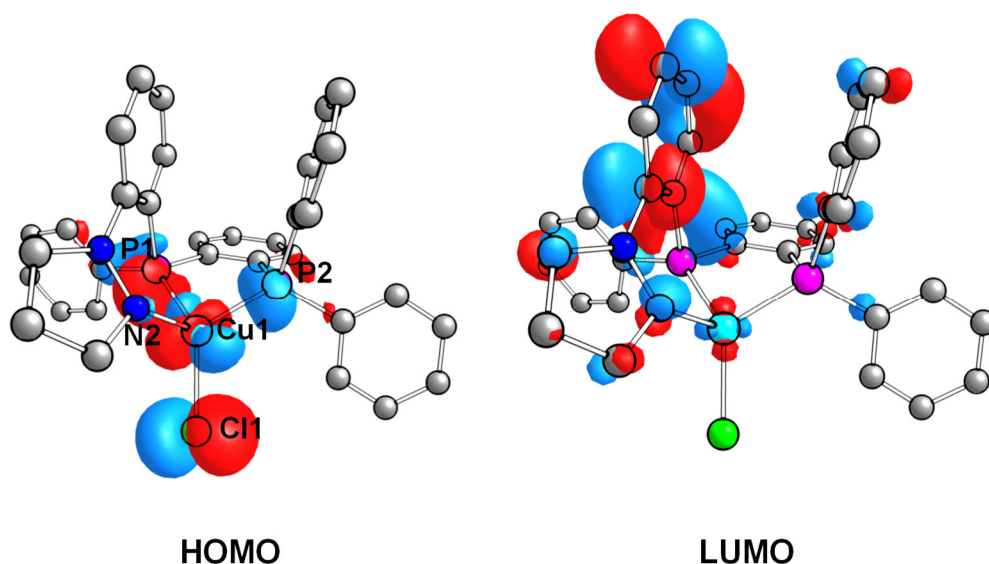


Abb. 2.8.4.1: Mittels *DFT*-Rechnungen (PBE/def2-TZVPP) bestimmte Grenzorbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdpbz})]$ (**27-Cl**).

Tab. 2.8.4.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustands, sowie der Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdpbz})]$.

	S_0	T_1	S_1	27-Cl
N2-Cu1	2.073	2.037	2.093	2.066(3)
P1-Cu1	2.266	2.252	2.272	2.252(7)
P2-Cu1	2.229	2.273	2.310	2.243(4)
Cu1-X1	2.226	2.206	2.189	2.255(4)
N2-Cu1-P1	91.5	88.1	87.3	94.5(3)
N2-Cu1-P2	121.7	133.8	125.1	112.5(3)
P1-Cu1-P2	86.5	82.0	82.2	87.6(1)
N2-Cu1-X1	103.9	101.2	104.1	102.8(3)
P1-Cu1-X1	132.2	153.4	149.4	131.0(4)
P2-Cu1-X1	119.7	107.6	111.8	124.9(2)

Die Grenzorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 sind hauptsächlich auf dem Cu(I)-Zentrum sowie dem Halogenid lokalisiert, mit schwacher Beteiligung der koordinierenden Phosphoratome. Die Grenzorbitale LUMO, LUMO+1 und LUMO+2 sind hauptsächlich auf dem Phenylpyrazol-Teil des Liganden sowie auf dem verbrückenden Benzolring lokalisiert. Dementsprechend kann dem Übergang ein hoher MLCT-Charakter zugesprochen werden. Aufgrund der starken Beteiligung des Halogenids an den beteiligten Molekülorbitalen kann auch von einem (M+X)LCT gesprochen werden.¹ In Abbildung 2.8.4.1 sind HOMO und LUMO exemplarisch dargestellt.

Zusätzlich zu der Art der elektronischen Übergänge wurden auch die optimierten Strukturen der angeregten Zustände T_1 und S_1 berechnet. In Abbildung 2.8.4.2 sind neben den optimierten Strukturen des S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustands auch eine Vergrößerung des Cu(I)-Atoms und der koordinierenden Atome, mit den Bindungswinkeln des Cu(I)-Atoms dargestellt.

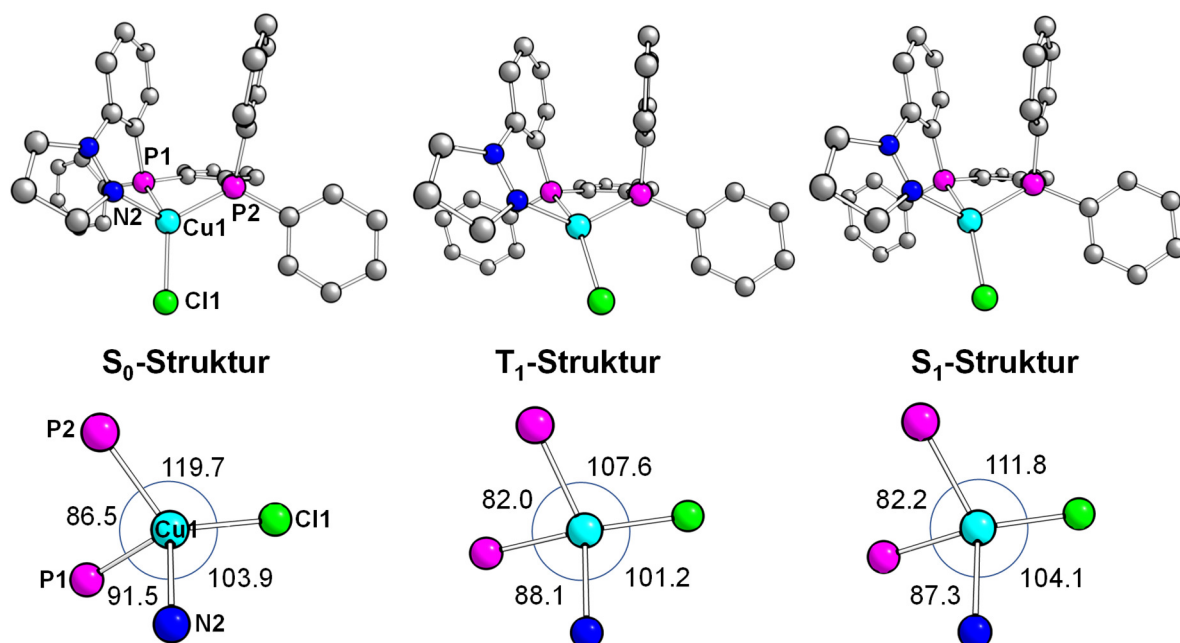


Abb. 2.8.4.2: Optimierte S_0 -, T_1 - und S_1 -Strukturen von $[CuCl(H_3pzdppbz)]$ (oben) und die Bindungswinkel des Cu(I)-Zentrums in den optimierten Strukturen (unten) (PBE/def2-TZVPP).

Da der Ligand das Cu(I)-Atom rigide umgibt, äußert sich die Verzerrung maßgeblich durch Verzerrung entlang der Cu-Cl-Bindung. Durch die formale Oxidation des Cu(I)-Zentrums während eines MLCT-Übergangs zu Cu(II) wird eine Geometrieänderung erzwungen, welche sich in einer Abflachung der gesamten Koordinationssphäre äußert.

Die Verzerrung der Struktur durch Abwinklung der Kupfer-Halogenid-Bindung bzw. eines monodentaten Liganden bei Anregung ist ein bekannter Effekt bei Komplexen mit tridentaten Liganden.^{29,30,67,115} Die Ursache wurde in mehreren Veröffentlichungen dem Auftreten von MLCT-Übergängen bei Anregung und dem daraus folgendem JAHN-TELLER-Effekt des formal generierten d^9 -Cu(II)-Komplexes zugeordnet, welcher sich in einer Geometrieänderung von tetraedrisch zu quadratisch planar äußert.^{125–129}

2.8.5 Photophysikalische Untersuchung

Von beiden Verbindungen $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-Cl**) und $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-I**) wurden Pulver-Emissionsspektren aufgenommen. Zusätzlich wurden von ALEXANDER SCHINABECK (Universität Regensburg), die Quantenausbeuten Φ_{PL} bestimmt.

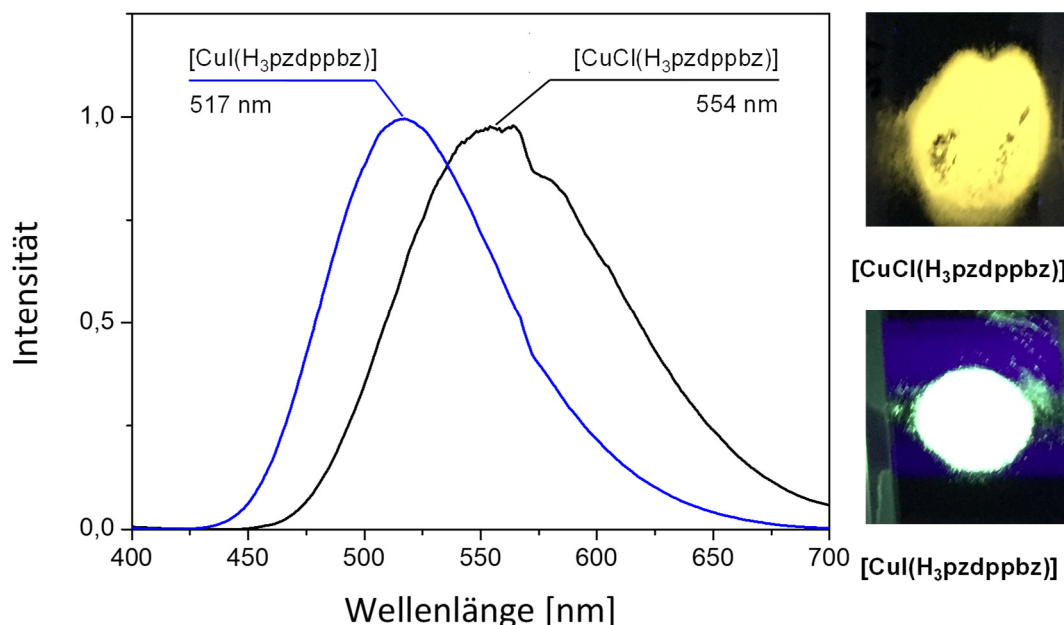


Abb. 2.8.5.1: Emissionsspektren und Emissionsfarben der Verbindungen $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-Cl**, schwarz) und $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (**27-I**, blau) (Pulver, 300 K, $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm).

Die Emission von **27-Cl** im Feststoff liegt mit einem Emissionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 554$ nm im gelben Bereich des sichtbaren Lichts. Die im Vergleich dazu blauverschobene Emission von $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ mit einem Emissionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 517$ nm liegt im grünen Bereich (Abb. 2.8.5.1). Die Blauverschiebung von Chlorid zu Iodid ist, wie auch schon in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, in Einklang mit der spektrochemischen Reihe und der größeren Ligandenfeldaufspaltung des Iodids.⁵⁶

Eine Emission in Lösung konnte mittels Bestrahlung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc}} = 364$ nm) beobachtet werden, war jedoch so schwach, dass keine Messungen durchgeführt wurden.

Tab. 2.8.5.1: Zusammenfassung der photophysikalischen Daten für $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ und $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$.

	λ_{max} (300 K) [nm] ^a	Φ_{PL} (300 K) ^b
$[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$	554	0.18
$[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$	517	0.63

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 .

Die gemessenen Quantenausbeuten Φ_{PL} der beiden Verbindungen **27-Cl** und **27-I** liegen bei 0.18 und 0.63. Der Cu(I)-Chlorid-Komplex **27-Cl** zeigt somit eine deutlich geringere Effizienz als der Cu(I)-Iodid-Komplex **27-I**. Dies unterstützt den anhand der Struktur und der quantenchemischen Rechnungen prognostizierten Trend, dass die Effizienz aufgrund der stärkeren Verzerrung des kleineren Chlorids gegenüber dem Iodid geringer ist.

Trotz der starken strukturellen Verzerrung bei Anregung, zeigt das Komplexsystem [CuX(H₃pzdppbz)] **27-X** deutlich gesteigerte Quantenausbeuten im Vergleich zu den mononuklearen Komplexen in Abschnitt 2.7. Zwar stimmt der Trend bei dem direkten Vergleich zwischen [CuCl(H₃pzPPh₂)(PPh₃)] (**18-Cl**) und **27-Cl** nicht, bestätigt sich jedoch im generellen Vergleich mit allen mononuklearen Komplexen in Abschnitt 2.7.

2.9 Mononukleare, Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen, tridentaten 1-Phenyl-1*H*-pyrazolosphosphan-Liganden

2.9.1 Motivation und Zielsetzung

Die in Abschnitt 2.7 vorgestellten mononuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit einem bidentanten Chelatliganden auf 1-Phenyl-1*H*-pyrazolosphosphan-Basis und einem monodentaten Auxiliärliganden zeigen mit Quantenausbeuten von bis zu 38% moderate Effizienzen. Durch die Verknüpfung des bidentaten und des monodentaten Liganden konnte ein steiferes und sterisch anspruchsvolleres Ligandengerüst geschaffen werden, welches eine Effizienzsteigerung auf bis zu 63% ermöglicht (Abschnitt 2.8). Trotz der deutlichen Erhöhung der Rigidität des Systems stößt das Konzept hinsichtlich der sterischen Hinderungen an diesem Punkt an seine Grenzen. Um eine weitere Erhöhung der Effizienz zu erreichen, sollten die Freiheitsgrade des Moleküls weiter verringert werden. Hierfür muss die Rigidität und sterische Hinderung des Liganden und damit auch des resultierenden Komplexes nochmals deutlich erhöht werden.

Im Folgenden werden verschiedene literaturbekannte Fallstudien näher erläutert, welche als theoretische Grundlage für die weitere sterische Optimierung des Liganden dienen.

TSUBOYAMA *et al.* veröffentlichten im Jahr 2007 eine Studie über dinukleare, halogenid-verbrückte und mononukleare Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit Bis(diphenylphosphanyl)benzol als Ligand. Die Quantenausbeuten Φ_{PL} der dargestellten Verbindungen lagen zwischen 0.6 und 0.8.¹

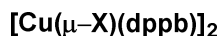
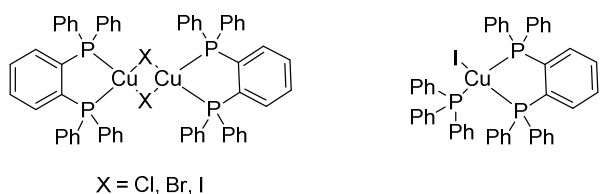


Abb. 2.9.1.1: Literaturbekannte Verbindung von TSUBOYAMA *et al.*, veröffentlicht 2007.¹

Der Arbeitsgruppe um OSAWA gelang 2011 eine Optimierung dieses Systems. Durch Einführen sterisch anspruchsvoller Gruppen in Form von *ortho*-Tolyl-Substituenten anstatt der Phenylsubstituenten konnte der sterische Anspruch des Liganden deutlich gesteigert werden. Zwar wurde die Bildung eines dimeren, halogenid-verbrückten Komplex durch den erhöhten sterischen

Anspruch unterbunden, jedoch zeigen die mononuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexe Quantenausbeuten Φ_{PL} von bis zu 0.95.³⁵

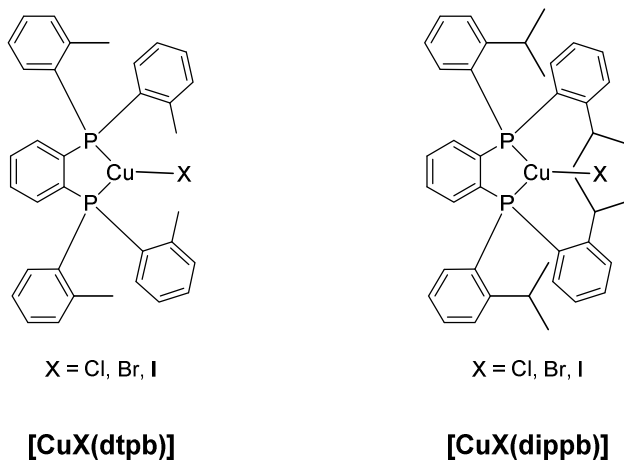


Abb. 2.9.1.2: Mononukleare Komplexe [CuX(dtpb)] und [CuX(dippb)] von OSAWA *et al.*^{83,130}

Durch die in die Koordinationssphäre orientierten Methylgruppen wurde nicht nur eine deutlich bessere Abschirmung des Cu(I)-Atoms erreicht, sondern auch eine starke Fixierung des Halogenids. Hierdurch wurde die Verzerrung des Komplexes bei der Anregung nahezu vollständig unterbunden, was sich wiederum in gesteigerten Quantenausbeuten äußerte.

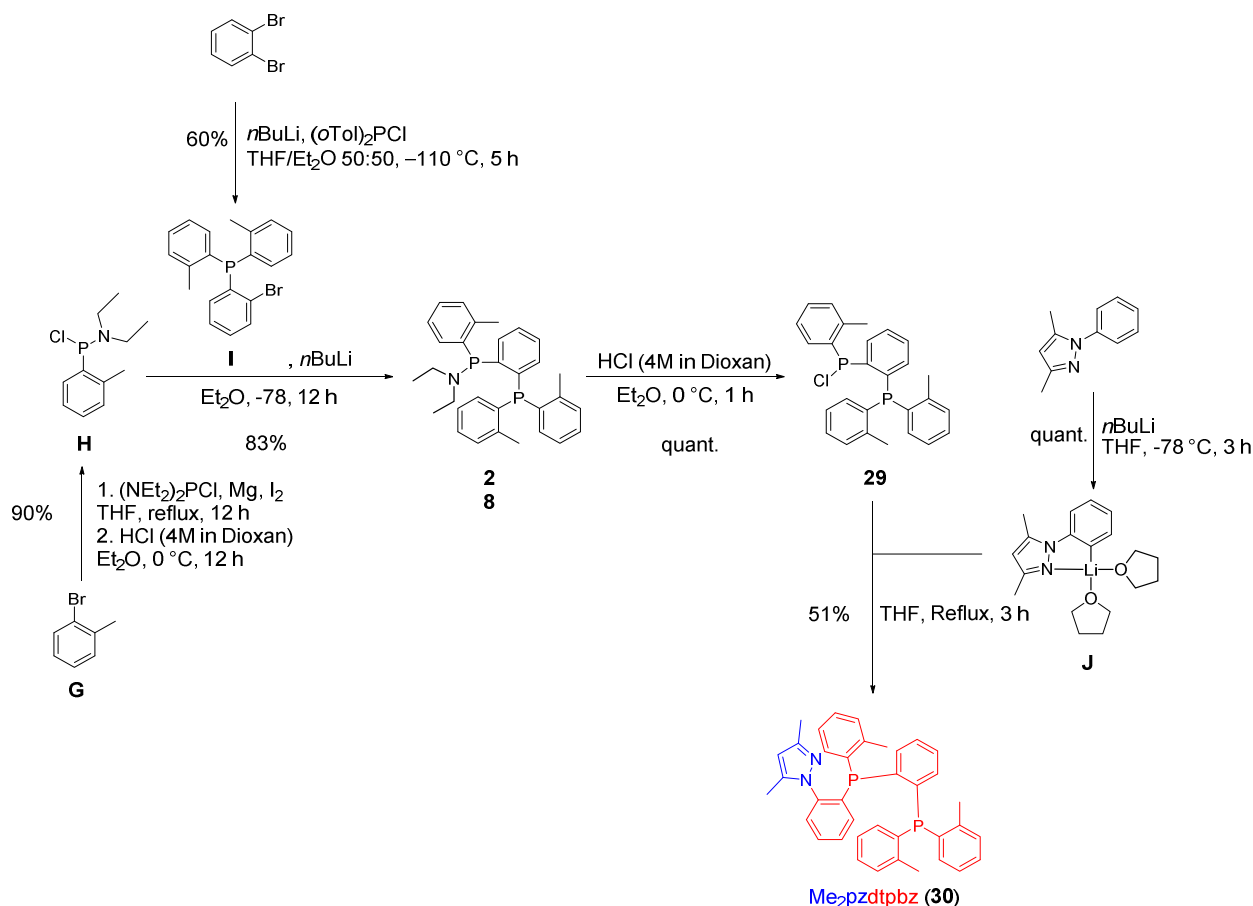
Darüber hinaus zeigen die Komplexe auch hohe Quantenausbeuten Φ_{PL} bis zu 0.60 in Lösung, was die Effektivität der durchgeführten Optimierung noch einmal hervorhebt. In der Regel führen die Verzerrungen bei Anregung der Cu(I)-Komplexe aufgrund der formalen Oxidation zu Cu(II), zur Öffnung der Koordinationssphäre für weitere Liganden. In Lösung führt eine Koordination der Lösungsmittelmoleküle zur Stabilisierung und damit zur energetischen Absenkung des angeregten Zustands. Dies eröffnet nicht-radiative Pfade, welche als *exciplex quenching* bezeichnet werden.^{126,131,132} Als Folge hieraus wird bei schlecht abgeschirmten oder sterisch wenig anspruchsvollen Cu(I)-Komplexen keine oder nur eine schwache Lumineszenz in Lösung beobachtet.

Auf Basis dieser Veröffentlichungen soll im Folgenden die Modifikation des in Abschnitt 2.8 vorgestellten Ligandensystems erfolgen. Eine Substitution der Phenylgruppen durch *ortho*-Tolyl-Gruppen soll eine deutliche Erhöhung der sterischen Hinderung sowie eine bessere Abschirmung des Cu(I)-Atoms ermöglichen. Um die sterische Abschirmung noch weiter zu steigern, wird statt 1-Phenylpyrazol 3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol verwendet. Durch die Orientierung der zusätzlichen Methylgruppen in die Koordinationssphäre des Cu(I)-Zentrums sollten auch die Verzerrungen der Kupfer-Halogenid-Bindung unterbunden werden. Die verringerte Verzerrung wiederum dürfte sich dann in erhöhten Quantenausbeuten äußern. Neben der Synthese der Cu(I)-

Halogenid-Komplexe wird auch ein exemplarischer Cu(I)-Phenylthiolat- bzw. Cu(I)-Phenylselenolat-Komplex sowie ein Ag(I)-Halogenid-Komplex synthetisiert.

2.9.2 Synthese und Charakterisierung der Liganden

Die Synthese des Liganden (2-(Di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)(2-(3,5-dimethyl-1-phenylpyrazolyl)-*ortho*-tolylphosphin – zusammengesetzt aus 3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol und Bis(di-*ortho*-tolylphosphanyl)benzol im Folgenden **Me₂pzdtpbz (30)** genannt – wurde über eine analoge Route erreicht, wie der in Abschnitt 2.8 vorgestellte Ligand **H₃pzdppbz**.



Schema 2.9.2.1: Synthese von **Me₂pzdtpbz (30)**.

Die beiden Ausgangsmaterialien Di(2-methylphenyl)-2-bromphenylphosphin (**I**)¹³³ und Diethylaminochlor-2-methylphenylphosphin (**H**)¹³⁴ wurden anhand von Literaturvorschriften synthetisiert.

Dabei wurde die Literaturvorschrift für die Synthese von **H** aus praktikablen Gründen abgewandelt. Die Reaktion von 2-Methylbrombenzol (**G**) über eine GRIGNARD-Route mit

Bis(diethylamino)chlorphosphin bei 0 °C ergab den Vorläufer Bis(diethylamino)-2-methylphenylphosphin. Der Literaturvorschrift folgend hätte dieser mit stöchiometrischen HCl-Gas-Portionen unter ^1H -NMR-Kontrolle in das entsprechende Diethylaminochloro-Derivat (**H**) überführt werden sollen. Erfahrungsgemäß läuft die Chlorierungsreaktion des Phosphins sehr schnell ab. Dies macht einen stöchiometrischen Einsatz von HCl-Gas schwierig und eine vollständige Chlorierung wahrscheinlich. Stattdessen wurde eine 4M HCl-Lösung in Dioxan verwendet und die Reaktion unter ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle durchgeführt. Mit dieser Methode ließen sich die nötigen zwei Äquivalente HCl präzise zugeben. Die Reaktion konnte mit einer deutlich gesteigerten Ausbeute von 90% erhalten werden (Lit. 51%¹³⁴).

Die Umsetzung der beiden Ausgangsstoffe Di(2-methylphenyl)-2-bromphenylphosphin (**I**) und Diethylaminochlor-2-methylphenylphosphin (**H**) miteinander, unter Verwendung von *n*-Butyllithium als Metallierungsreagenz bei -78 °C führte in 53%iger Ausbeute zu dem Intermediat Diethylamino(2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)-*ortho*-tolylphosphin (**28**). Nach der Filtration des Lithiumchlorids führte eine direkte Umsetzung mit HCl in Dioxan (4 M) zu dem „entschützten“ Chlor(2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)-*ortho*-tolylphosphin (**29**). Das Produkt dieser Reaktion wurde nicht isoliert und nach Filtration der entstandenen Ammonium-Salze direkt weiter umgesetzt. Eine Verifizierung des Produkts sowie dessen Reinheit wurden grob mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Durch die Reaktion des Chloro(2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)-*ortho*-tolylphosphins (**29**) mit dem *ortho*-lithiierten 3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol (**J**) in THF bei -78 °C bis Rückflusstemperatur, wird der Ligand Me₂pzdtpbz (**30**) mit einer Ausbeute von 51% erhalten.

Der Ligand **30** wurde mittels NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

In Abbildung 2.9.2.1 sind die ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Zwischenprodukte Diethylamino(2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)-*ortho*-tolylphosphin (**28**) und Chloro(2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)-*ortho*-tolylphosphin (**29**) sowie das Spektrum des Liganden Me₂pzdtpbz (**30**) abgebildet. Verglichen mit dem phenylsubstituierten Derivat H₃pzdppbz zeigen sich die gleichen Tieffeldverschiebungen bei der Chlorierungsreaktion (48.5 ppm → 69.3 ppm) und analog ebenso die gleichen Hochfeldverschiebungen bei der Umsetzung zum Liganden Me₂pzdtpbz (69.3 ppm → -27.5 ppm). Generell sind die Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum ins Hochfeld verschoben. Dies ist auf den +I-Effekt der Tolygruppen zurückzuführen.

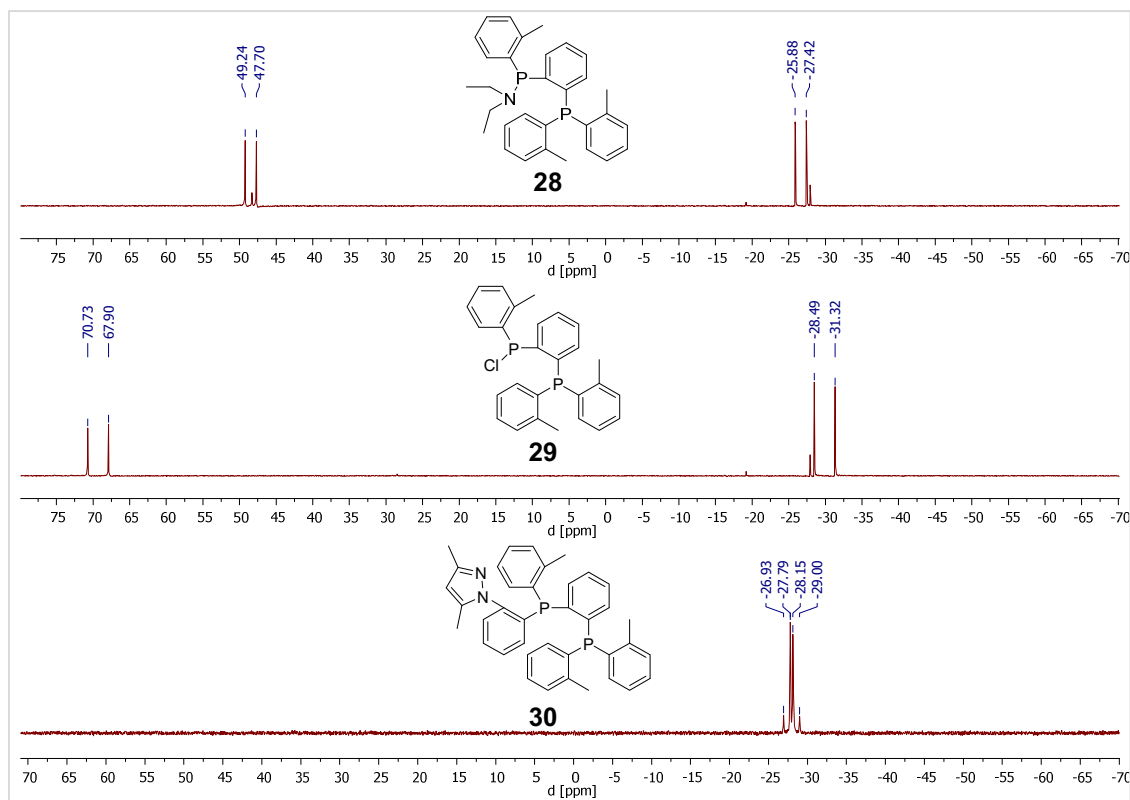


Abb. 2.9.2.1: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktions-Intermediate (**28**, **29**) und des Endproduktes $\text{Me}_2\text{pzdtphz}$ (**30**). (CDCl_3 , 101 MHz, 300 K)

Eine ähnliche Verschiebung ins Hochfeld wird auch bei dem Vergleich von Triphenylphosphin und Tri-*ortho*-tolylphosphin beobachtet ($-6.0 \text{ ppm} \rightarrow -30 \text{ ppm}$)¹¹⁹ oder bei dem Vergleich von Bis(diphenylphosphanyl)benzol mit Bis(2-methylphenylphosphanyl)benzol ($-13.8 \text{ ppm} \rightarrow -27.1 \text{ ppm}$)^{53,120} beobachtet.

Analog zu dem ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{pzdpbpz}$ (**26**) werden auch in diesem Fall zwei Dubletts beobachtet, welche eine ähnliche chemische Verschiebung besitzen und sich deshalb überschneiden. Die $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung liegt mit 147 Hz in einem Bereich, der charakteristisch für unterschiedlich substituierte Bis(arylphosphanyl)benzole (159-160 Hz) ist.¹²⁰

In Abbildung 2.9.2.2 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Liganden $\text{Me}_2\text{pzdtphz}$ (**30**) abgebildet. Die Überlappung der Phenyl-Protonen-Signale (6.75 ppm bis 7.25 ppm) machte eine Zuordnung der Signale des Spektrums anhand von 2D-NMR-Spektren unmöglich. Durch Vergleiche mit artverwandten Verbindungen wie z.B. $\text{Me}_2\text{pzPPh}_2$ (**2**) oder Bis(di(2-methylphenyl)phosphanyl)benzol (dtpbz) kann zumindest eine grobe Zuordnung erfolgen. Relativ deutlich erkennbar ist das Signal des in Position 4 des Pyrazols befindlichen Protons bei 5.66 ppm. Darüber hinaus lassen sich durch den Vergleich mit ^1H -NMR-Spektren von $\text{Me}_2\text{pzPPh}_2$ (**2**) die beiden Singuletts bei 2.21 und 2.27 ppm den beiden Methylgruppen in 3- und 5-Position des Pyrazol-Rings zuweisen.^{55,135} Die restlichen Singuletts bei 2.05, 2.12 und 2.18 ppm können den

Methylsubstituenten der Toly-Gruppen zugeordnet werden. Dies deckt sich auch mit der Verschiebung des Methyl-Signals von Toluol bei 2.11 ppm oder Tri-*ortho*-tolylphosphins bei 2.35 ppm.^{136,137}

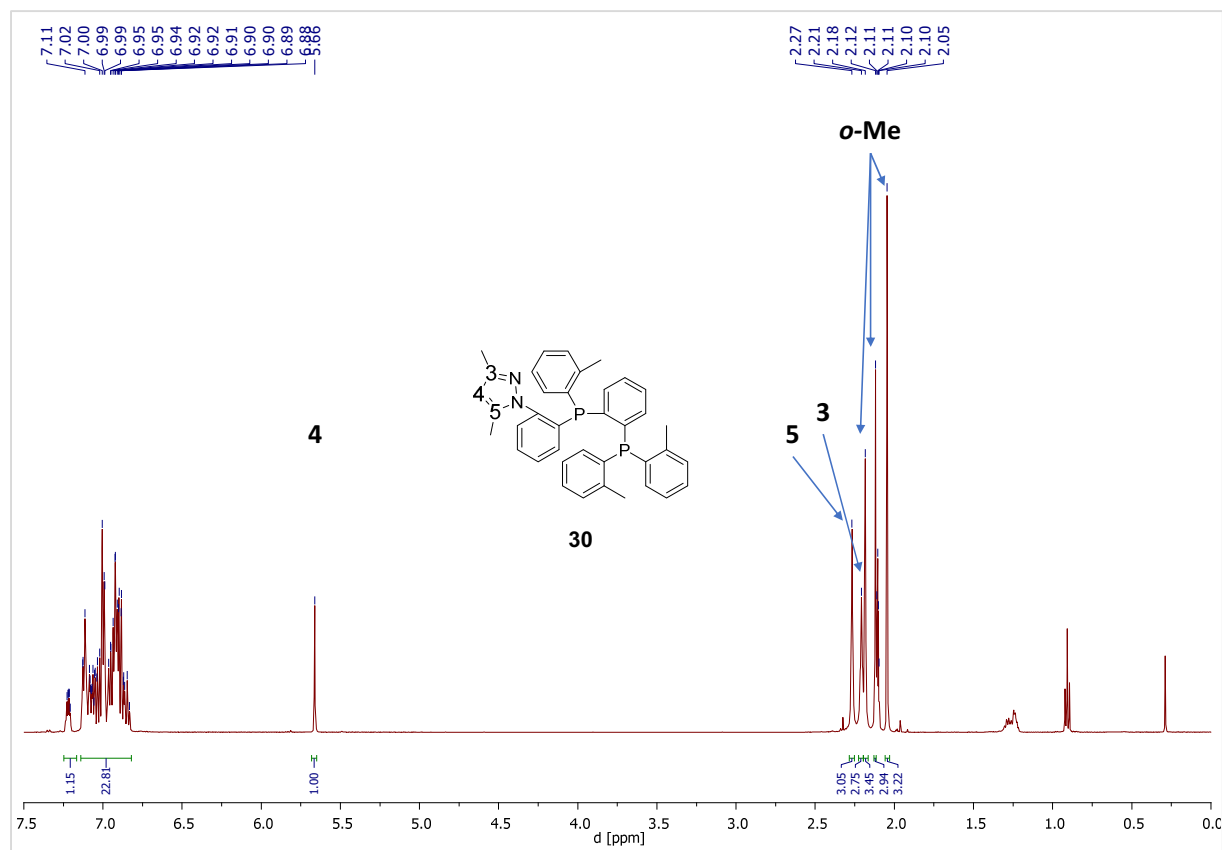
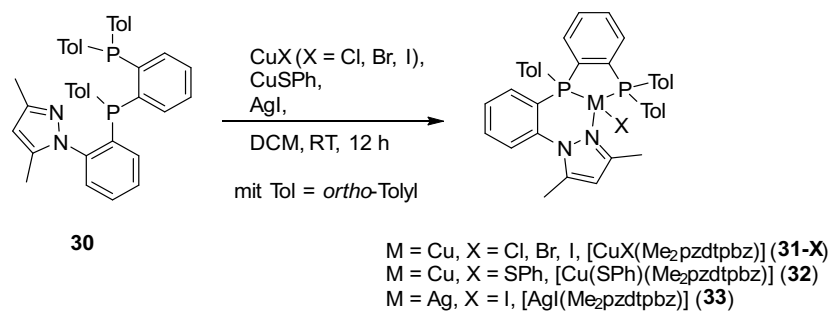


Abb. 2.9.2.2: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden Me₂pzdtpbz (**30**) (C₆D₆, 500 MHz, 300 K).

Bei den massenspektroskopischen Untersuchungen konnte das Fragment [Me₂pzdtpbzH]⁺ als Basispeak mit einer Masse m/z von 583.2414 (ber. 583.2426) gefunden werden.

2.9.3 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Die Synthese der Cu(I)-Halogenid-Komplexe (**31-X**), des Cu(I)-Phenylthiolat- (**32**) und des Ag(I)-Iodid-Komplexes (**33**) erfolgte über die Umsetzung von äquimolaren Mengen des Liganden Me₂pzdtpbz (**30**) mit den entsprechenden Cu(I)- und Ag(I)-Salzen bzw. des Cu(I)-Phenylthiolats in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die Cu(I)-Komplexe wurden alle als gelbe Feststoffe erhalten. Der generierte Ag(I)-Komplex wurde als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 2.8.3.1: Synthese der Cu(I)-Komplexe **27-X**.

Bereits eine phänomenologische Untersuchung der Lumineszenz der Komplexe mittels UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) offenbarte die hervorragenden Leuchteigenschaften der Produkte. So zeigen die Cu(I)-Komplexe eine gelbe bis grüne, starke Lumineszenz, während der Ag(I)-Komplex im blauen Bereich des sichtbaren Lichts luminesziert.

Anhand von Komplex **31-I** wurde getestet, ob sich die Cu(I)-Halogenid-Komplexe sublimieren lassen. Hierfür wurde eine geringe Menge des Komplexes **31-I** bei $8.6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ auf $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Bereits bei $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt sich Komplex **31-I** an den kühleren Bereichen des Kolbens als gelber Feststoff abzuscheiden. Durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) wurde getestet, ob es sich bei der abgeschiedenen Substanz noch um den Komplex handelt (Lumineszenz), oder ob sich Zersetzungsprodukte abscheiden (keine Lumineszenz). In Abbildung 2.9.3.1 ist ein Foto des Sublimationskolbens unter UV-Bestrahlung dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der grünlich lumineszente Schleier, welcher sich gleichmäßig im gesamten Kolben abgeschieden hat.



Abb. 2.9.3.1: Sublimation ($8.6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) von [CuI(Me₂pzdtbpz)] (**31-I**). Der Kolben wurde während des Fotos mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) bestrahlt.

Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die dargestellten Cu(I)-Halogenid- und Phenylthiolat-Komplexe sublimierbar sind. Sublimierbare Verbindungen sind besonders für eine Verarbeitung in sublimationsprozessierten OLED interessant.

Die Produkte wurden mittels NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Darüber hinaus wurden von mehreren Komplexen die Molekülstrukturen vermessen.

In Abbildung 2.9.3.1 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **31-Br** exemplarisch dargestellt. Analog zu dem ^1H -NMR-Spektrum von **30** zeigt sich folgendes Bild: Bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 5.92\text{--}7.48$ ppm werden die Signale der aromatischen Protonen detektiert. Die Signale der Methyl-Substituenten werden bei chemische Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.62\text{--}1.93$ ppm beobachtet. Dabei werden die Signale bei $\delta_{\text{H}} = 5.97$ ppm (Position 4), 2.58 ppm (Position 5) und 1.03 ppm (Position 3) den Substituenten des Pyrazol-Rings zugeordnet. Durch die Koordination des benachbarten Stickstoffatoms an das elektronenreiche Cu(I)-Atom erfährt das Signal von Position 3 eine Hochfeldverschiebung. Die leicht verbreiterten Singulets bei $\delta_{\text{H}} = 2.62$ ppm, 2.60 ppm und 2.54 ppm können den Methyl-Substituenten der Toly-Gruppen zugeordnet werden. Die Verbreiterung der Signale entsteht aufgrund der dynamischen Prozesse der Toly-Gruppen.

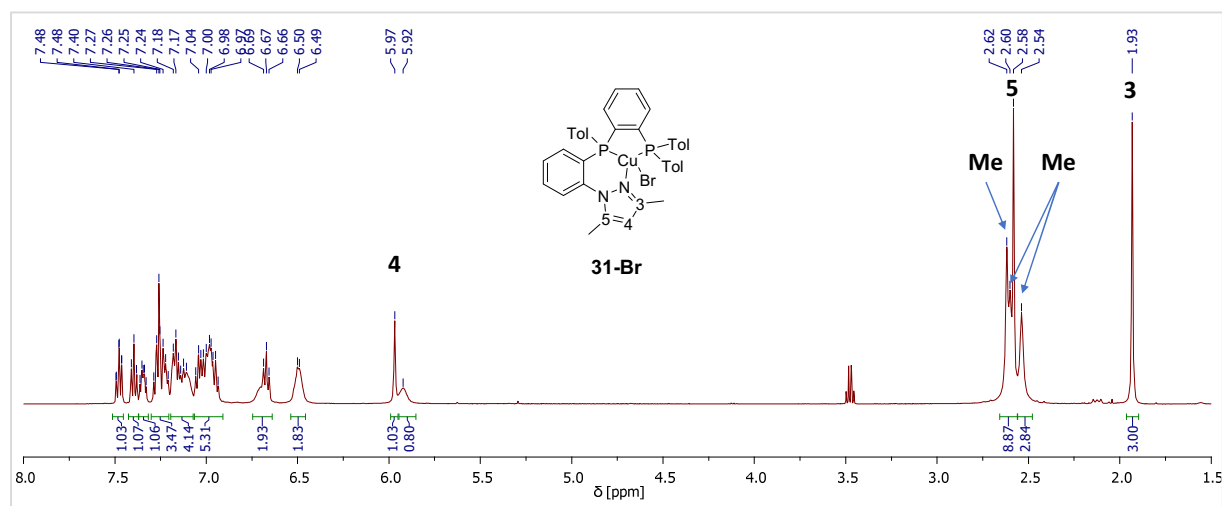
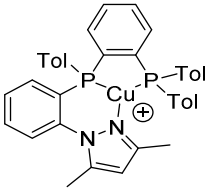
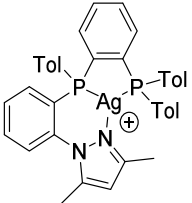


Abb. 2.9.3.2: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **31-Br** (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K).

Die Komplexe **31-X**, **32** und **33** konnten mittels ESI^+ -Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die Daten sind in Tabelle 2.9.3.1 zusammengefasst.

Dabei wurde bei allen Komplexen ein Basispeak detektiert, welcher einem Fragment $[\text{LM}^+]$, also einem Fragment bestehend aus dem Liganden und dem Metallzentrum, entspricht. In allen Fällen wurde das Halogenid (**31-X**, **33**) bzw. das Phenylthiolat (**32**) durch die Ionisation abgespalten. Dem entsprechend wurden für die Cu(I)-Komplexe **31-X** und **32** die gleichen Fragmente bzw. Basispeaks detektiert.

Tab. 2.9.3.1: Zusammenfassung der massenspektrometrischen Daten für [CuCl(Me₂pzdtpbz)] (**31-Cl**), [CuBr(Me₂pzdtpbz)] (**31-Br**), [CuI(Me₂pzdtpbz)] (**31-I**) und [AgI(Me₂pzdtpbz)] (**33**) (ESI⁺).

Verbindung	Fragment	gefunden ^a	berechnet
[CuCl(Me ₂ pzdtpbz)] 31-Cl		645.1623 (100)	645.1650
[CuBr(Me ₂ pzdtpbz)] 31-Br		645.1641 (100)	645.1650
[CuI(Me ₂ pzdtpbz)] 31-I		645.1640 (100)	645.1650
[Cu(SPh)(Me ₂ pzdtpbz)] 32		645.1644 (100)	645.1650
[AgI(Me ₂ pzdtpbz)] 33		689.1396 (100)	689.1405

Durch Übersichten von konzentrierten Chloroform-Lösungen mit *n*-Pentan wurden Einkristalle der Komplexe **31-X** und **33** für die Kristallstrukturanalyse erhalten. Bis auf Komplex **31-I** (triklin) kristallisieren alle Komplexe im monoklinen Kristallsystem. Die Komplexe **31-Cl** und **31-Br** kristallisieren in den Raumgruppen $P2_1/n$ und $C2/c$, mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, während die Komplexe **31-I** und **33** in den Raumgruppen $P-1$ und $P2_1/c$ mit einer bzw. vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren.

Die Metallatome sind, wie erwartet für d¹⁰-Metalle, in allen vier Molekülstrukturen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dabei besetzt der Ligand drei koordinative Positionen und das Halogenid die vierte Position.

Die Bindungslängen der Cu(I)-Halogenidkomplexe **31-X** sind vergleichbar mit jenen, welche bereits für die Komplexe **27-X** in Kapitel 2.8 gemessen wurden. Durch die größere sterische Abschirmung des Liganden **30** und die damit größere Abstoßung zum Cu(I)-Zentrum sind die N-Cu- und P-Cu-Bindungslängen von **31-X** im Durchschnitt 0.03 Å länger.

Anhand der Bindungswinkel der Komplexe **31-X** lässt sich die hohe Rigidität des Liganden gut nachvollziehen. So zeigen die drei von dem Liganden und dem Cu(I)-Zentrum aufgespannte Winkel N2-Cu1-P1 mit 93.6(6)-96.9(6)°, N2-Cu1-P2 mit 113.2(8)-119.7(5)° und P1-Cu1-P2 mit 87.0(2)-87.6(3)° nur geringe Varianzen.

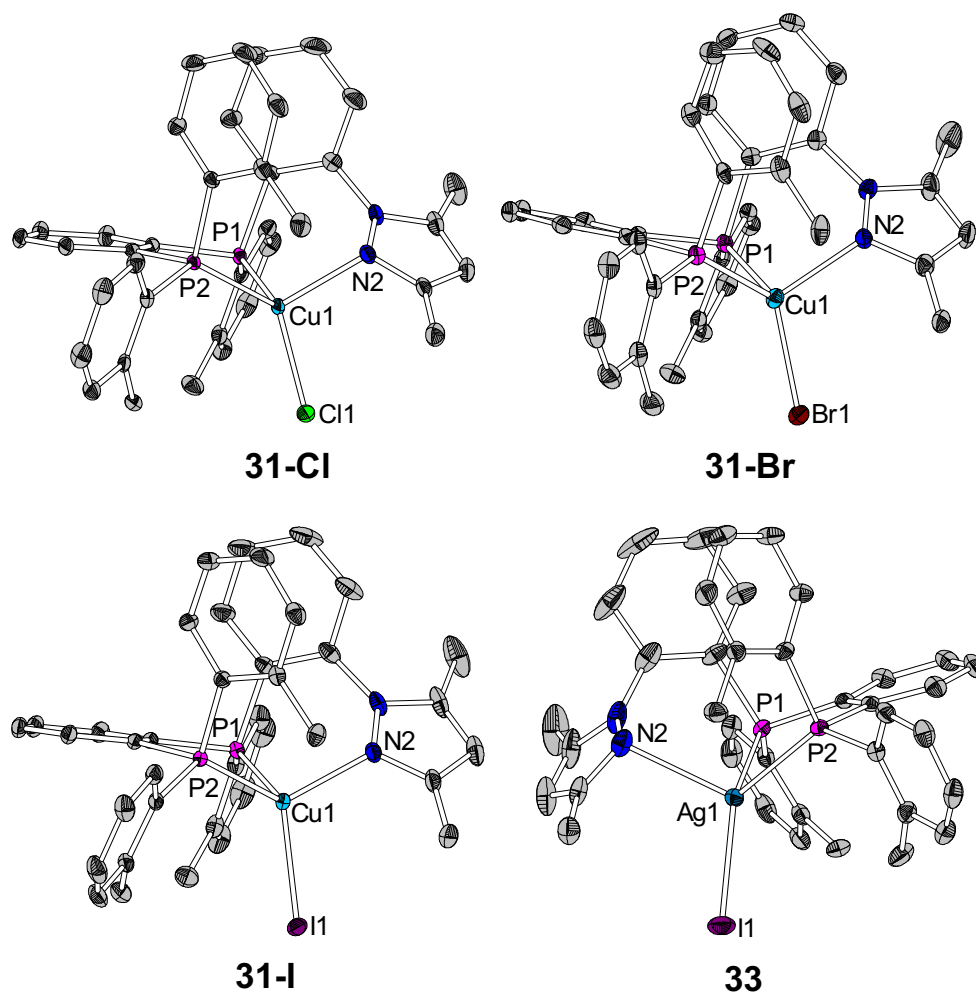


Abb. 2.9.3.3: Molekülstrukturen der Komplexe $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**31-Cl**), $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**31-Br**), $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**31-I**) und $[\text{AgI}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**33**) (Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt).

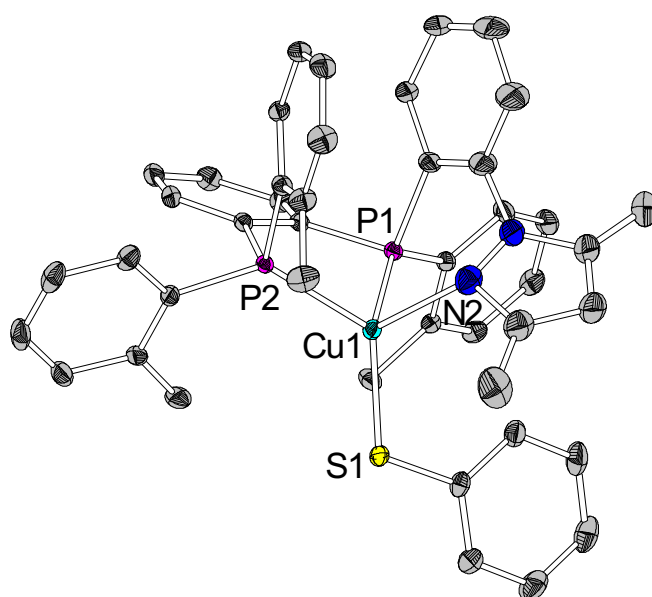


Abb. 2.9.3.4: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**32**) (Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt).

Auch bei Komplex **32** zeigt sich die Rigidität des Liganden (Abb. 2.9.3.4). Die Bindungswinkel rund um das Cu(I)-Atom liegen zwischen betragen $92.0(1)^\circ$ (N2-Cu1-P1), $110.8(1)^\circ$ (N2-Cu1-P2) und $87.1(2)^\circ$ (P1-Cu1-P2) sowie $110.2(1)^\circ$ (N2-Cu1-S1), $127.3(2)^\circ$ (P1-Cu1-S1) und $124.0(2)^\circ$ (P2-Cu1-S1). Wie auch bei den Cu(I)-Halogenid-Komplexen **31-X** wird auch für **32** eine minimale Abwinklung in der Molekülstruktur beobachtet. Auch die Bindungslängen liegen in dem gleichen Bereich. Lediglich die Cu1-N2-Bindung scheint aufgrund der Abstoßung zwischen dem Pyrazol-Ring und dem in die gleiche Richtung orientierten Phenylthiolat-Liganden etwas gestreckt zu sein. Die Cu1-S1-Bindung liegt mit $2.241(1)$ Å im Bereich der Bindungslängen, welche für **14** beobachtet wurden.

Die Bindungslängen des Komplex **33** jedoch weichen aufgrund des größeren Zentralatoms deutlich ab. Während die zwei identischen Ag-P-Bindungslängen mit $2.509(9)$ Å im Bereich von literaturbekannten Verbindungen wie $[\text{Ag}(\text{dppbz})_2]\text{BF}_4$ ($2.510(4)$ Å)^{138,139} oder $[\text{Ag}(\text{DPEphos})_2]\text{OTf}$ ($2.538(7)$ - $2.623(7)$ Å)¹⁴⁰ liegen, ist die Ag-N-Bindung deutlich länger. Ähnlich lange Ag-N-Bindungen werden bei Silber-Komplexen des Typs $[\text{Ag}(\text{B}(\text{pz})_4)(\text{P}(t\text{Bu})_3)]$ mit $2.595(3)$ Å gefunden.¹⁴¹ Ungewöhnlich erscheint die starke Abwinklung des Pyrazol-Rings zu der Ag-N-Bindung um 116° , sodass eine Bindung auch über eine Kation- π -Wechselwirkung möglich wäre. Jedoch liegen die Bindungslängen von literaturbekannten Beispielen einer Silber- π -Wechselwirkung in einem Bereich von 2.89 - 3.37 Å und sind somit deutlich länger als die hier beobachtete Bindungslänge.^{142–144}

Tab. 2.8.5.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**31-Cl**), $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**31-Br**), $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**31-I**), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**32**) und $[\text{AgI}(\text{Me}_2\text{pzdtphbz})]$ (**33**).

	31-Cl	31-Br	31-I	32	33
N2-Cu1/Ag1	2.140(2)	2.156(3)	2.094(2)	2.269(2)	2.586(3)
P1-Cu1/Ag1	2.284(7)	2.253(1)	2.284(5)	2.276(1)	2.509(9)
P2-Cu1/Ag1	2.260(6)	2.293(2)	2.276(5)	2.276(1)	2.509(9)
Cu1/Ag1-X1	2.268(6)	2.404(1)	2.569(3)	2.241(1)	2.609(4)
N2-Cu1/Ag1-P1	96.9(6)	93.6(6)	95.8(5)	92.0(1)	84.4(7)
N2-Cu1/Ag1-P2	115.6(6)	113.2(8)	119.7(5)	110.8(1)	114.3(7)
P1-Cu1/Ag1-P2	87.6(2)	87.6(3)	87.0(2)	87.1(2)	80.9(3)
N2-Cu1/Ag1-X1	105.5(6)	112.0(7)	112.3(4)	110.2(1)	110.5(8)
P1-Cu1/Ag1-X1	122.5(2)	120.9(3)	124.0(1)	127.3(2)	134.9(2)
P2-Cu1/Ag1-X1	125.3(2)	123.7(3)	115.2(1)	124.0(2)	124.6(2)

Darüber hinaus sind die Bindungswinkel N2-Ag1-P1, N2-Ag1-P2 und P1-Ag1-P2 zwischen Ligand und Ag(I)-Zentrum insgesamt spitzer, verglichen mit dem analogen Cu(I)-Komplex. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Ag(I)-Zentrum aufgrund seines größeren Radius und der Rigidität des Liganden weiter unterhalb der N-P-P-Ebene koordiniert wird.

Durch die Verwendung der *ortho*-Tolyl-Gruppen erfährt das Cu(I)-Atom eine deutlich bessere Abschirmung, als sie für die in Kapitel 2.8 beschriebenen Cu(I)-Komplexe [CuX(H₃pzdppbz)] **27-X** (X = Cl, I) beobachtet wird. Um dies nochmals zu verdeutlichen wurden in Abbildung 2.9.3.5 die Molekülstruktur von **31-I** (die Protonen der Methyl-Gruppen werden zur Verdeutlichung der Abschirmung eingeblendet) und die *space filling*-Ansicht der Molekülstruktur gezeigt.

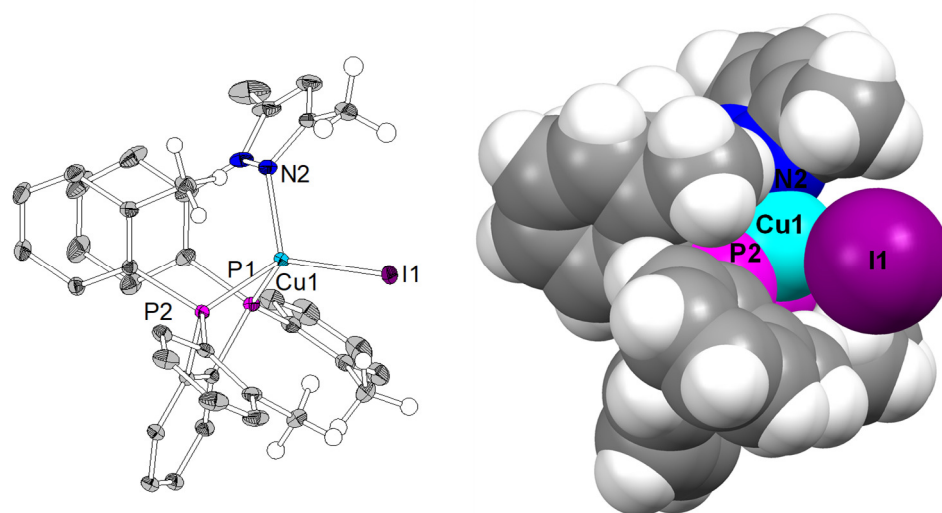


Abb. 2.9.3.5: Molekülstruktur und *space filling*-Ansicht von Komplex **31-I**.

Bei der Betrachtung der beiden Strukturen ist deutlich zu erkennen, dass das Cu(I)-Zentrum von den Methyl-Gruppen effektiv abgeschirmt wird und sitzt quasi in einer Tasche zwischen den Methyl-Gruppen. Zusätzlich werden die Cu-I-Bindung und das Iodid durch die Methyl-Gruppen stark in der Bewegungsfreiheit eingeschränkt. Die räumlichen Abstände zu den nächststehenden Methyl-Gruppen betragen zwischen 2.889(3)-3.182(4) Å und liegen damit bereits unterhalb der Summe der VAN-DER WAALS-Radien von H und I (3.08 Å).¹²⁴ Die Abstände und damit auch der Freiheitsgrad des Iodids sind deutlich geringer, verglichen mit den Werten für **27-I** von 3.237-3.944 Å.

Eine weitere Einschränkung des Freiheitsgrades des Cu(I)-Atoms wird bei **32** beobachtet (Abb. 2.9.3.6). Durch die Verwendung des sperrigeren Phenylthiolat-Liganden, wird die Rigidität nochmal deutlich erhöht. Dabei ist nicht nur die Abwinklung des Cu(I)-Atoms nun stark eingeschränkt. Auch die Rotation des Phenylthiolat-Liganden wird durch die Fixierung des Phenyl-Rests zwischen dem Pyrazol-Ring und dessen Methyl-Gruppe, sowie einem Tolyl-Ring effektiv

unterbunden. Dies stellt auch gleichzeitig einen maßgeblichen Vorteil gegenüber vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen dar. Bei Cu(I)-Thiolat-Verbindungen von OSAWA *et al.* führt die Rotation des Phenylthiolat-Liganden in Lösung zu einer Veränderung der Emissionsfarbe bei einem Temperatur-Anstieg von 77 K auf 300 K. Dabei geht die Veränderung der Farbe auch mit einem abnehmenden Quantenausbeuten einher.¹³⁰

Eine Verwendung von *ortho*-Tolyl-Gruppen führt somit effektiv zur Verringerung der strukturellen Verzerrungen bei photophysikalischer Anregung der Verbindung **31-X** bis **33**. Dies sollte sich durch signifikant erhöhte Quantenausbeuten äußern.

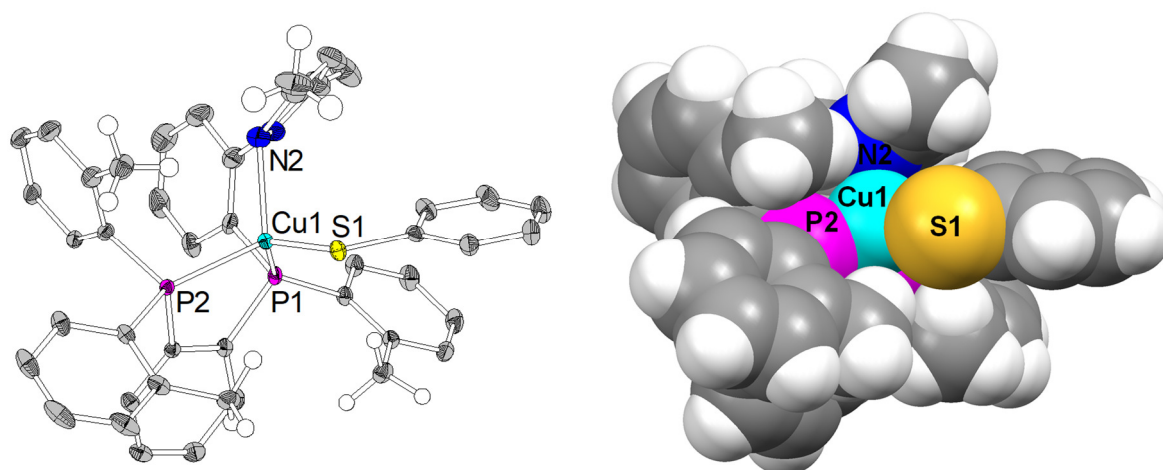


Abb. 2.9.3.6: Molekülstruktur und *space filling*-Ansicht von Komplex **32**.

2.9.4 Quantenchemische Rechnungen

Um die Verzerrung der Komplexe **31-X-33** bei photophysikalischer Anregung zu untersuchen, wurden für **32** exemplarisch die Strukturen des S_0 - und T_1 -Zustands mittels *DFT*-Rechnungen simuliert. Die Rechnungen wurden durch ALEXANDER SCHINABECK an der Universität Regensburg durchgeführt.

Die Lokalisierung der Grenzorbitale wurde in diesem Fall nicht berechnet, da aufgrund der Ähnlichkeit zu den Komplexen **27-X** davon auszugehen ist, dass es sich ebenfalls um einen (M+X)LCT handelt.

Wie in Abbildung 2.9.4.1 deutlich zu erkennen ist, nimmt die Verzerrung der Struktur bei Anregung durch den neuen Liganden **30** deutlich ab. Bei **27-Cl** (Abschnitt 2.8.4) konnte eine

deutliche Verzerrung des PPN-Cu-Cl-Kerns beobachtet werden. Diese äußerte sich maßgeblich in einer Abflachung des Kerns durch die Abwinklung der Cu-Cl-Bindung. Bei **32** wird keine Abflachung der Kern-Struktur beobachtet. Die Verzerrung des PPN-Cu-S-Kerns äußert sich durch eine leichte Abwinklung der Cu-S-Bindung in Richtung des P2-Atoms und eine minimale Drehung des Phenyl-Rests am Schwefelatom.

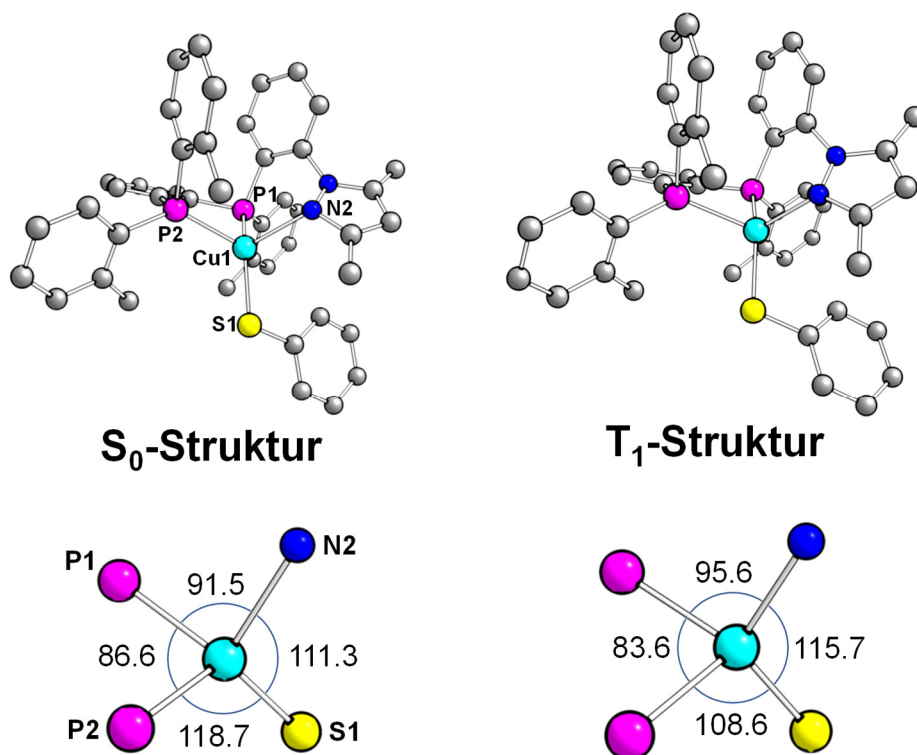


Abb. 2.9.4.1: Berechnete S₀- und T₁-Struktur von **32** (oben) mit Vergrößerung des PPN-Cu-S-Kerns (unten) (PBE/def2-TZVPP).

Tab. 2.8.4.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des S₀-, T₁- und S₁-Zustands, sowie der Molekülstruktur von [Cu(SPh)(Me₂pzdtpbz)] (**32**).

	S ₀	T ₁	32
N2-Cu1	2.286	2.071	2.269(2)
P1-Cu1	2.290	2.280	2.276(1)
P2-Cu1	2.323	2.409	2.276(1)
Cu1-X1	2.257	2.240	2.241(1)
N2-Cu1-P1	91.5	95.6	92.0(1)
N2-Cu1-P2	114.3	119.3	110.8(1)
P1-Cu1-P2	86.6	83.6	87.1(2)
N2-Cu1-X1	111.3	115.7	110.2(1)
P1-Cu1-X1	130.6	131.4	127.3(2)
P2-Cu1-X1	118.7	108.6	124.0(2)

Die geringe Verzerrung des Komplexes bei Anregung zeigt, dass die Substitution der Phenyl-Substituenten durch *ortho*-Tolyl-Substituenten einen signifikanten Einfluss auf die Rigidität des Systems hat. Darüber hinaus weist die geringe Verzerrung auf eine deutliche Effizienzsteigerung verglichen mit den Komplexen **27-X** hin. Durch die hohe Abschirmung des Cu(I)-Zentrums dürfte die Effizienzsteigerung auch unabhängig von der Größe des Halogenids bzw. Chalkogenolats signifikant sein.

2.9.5 Photophysikalische Untersuchung

In diesem Abschnitt werden die photophysikalischen Messungen der Verbindungen [CuCl(Me₂pzdtpbz)] (**31-Cl**), [CuBr(Me₂pzdtpbz)] (**31-Br**), [CuI(Me₂pzdtpbz)] (**31-I**), [Cu(SPh)(Me₂pzdtpbz)] (**32**) und [AgI(Me₂pzdtpbz)] (**33**) diskutiert. Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe YERSIN von ALEXANDER SCHINABECK an der Universität Regensburg durchgeführt.

In Abbildung 2.9.5.1 sind die Pulver-Emissionsspektren der Verbindungen **31-Br**, **31-I** und **33**, sowie die Lumineszenz im Pulver unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) abgebildet. Für **31-I** und **33** wurden neben den Emissionsspektren bei 300 K auch die Emissionsspektren bei 77 K gemessen.

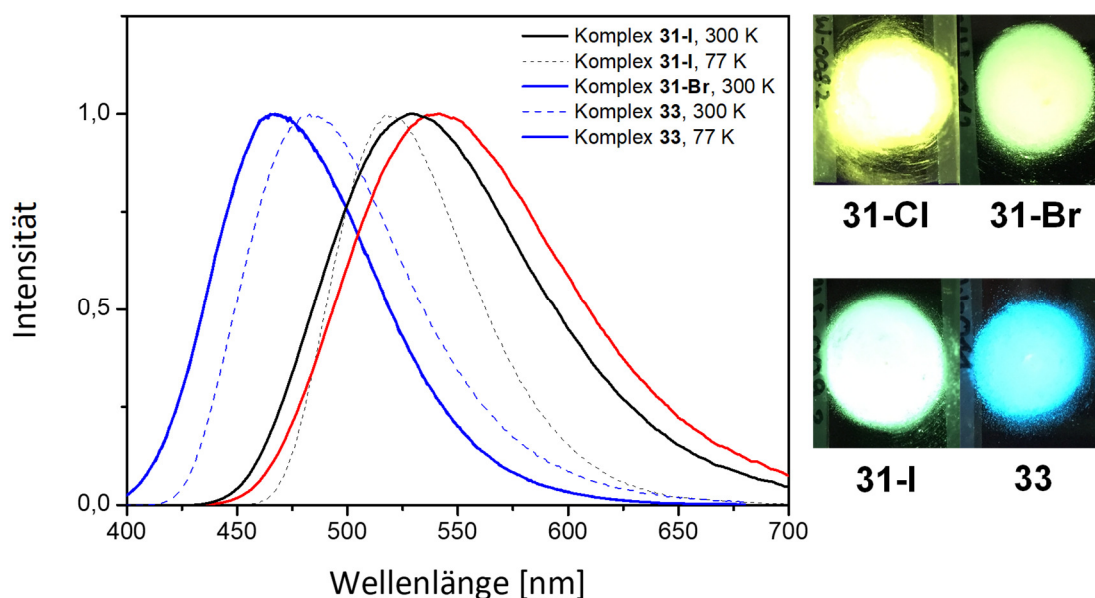


Abb. 2.9.5.1: Pulver-Emissionsspektren von **31-Br** (300 K, rot), **31-I** (300 K, schwarz; 77 K, schwarz gestrichelt), **33** (300 K, blau; 77 K, blau gestrichelt), sowie die Lumineszenzen von **31-X** und **33** unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$).

Die gemessenen Emissionsbanden der Verbindungen **31-X** und **33** sind breit und unstrukturiert, was auf MLCT-Banden hindeutet.^{26,145–149} Auch die bereits präsentierten quantenchemischen Rechnungen legen nahe, dass es sich um MLCT- bzw. (M+X)LCT-Banden handelt.

Die Emission der Verbindungen **31-X** liegen im grünen bis gelben Bereich. Dabei wurden für die beiden Verbindungen **31-Br** (rote Linie) und **31-I** (schwarze Linie) bei einer Temperatur von 300 K Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 536$ nm bzw. 530 nm gemessen. Wie in Abbildung 2.9.5.1 zu sehen ist, liegt die Emission von **31-Cl** schon im gelben Bereich. Die Rotverschiebung ist auch hier wieder auf die Ligandenfeldaufspaltung der Halogenide zurückzuführen.^{1,2,30,67} Die Quantenausbeuten Φ_{PL} der gemessenen Cu(I)-Halogenid-Komplexe liegen mit 0.60 (**31-Cl**) bis 0.83 (**31-Br**, **31-I**) im oberen Bereich und sind attraktive Kandidaten für die OLED-Anwendung. Da die Cu(I)-Komplexe allesamt ähnliche photophysikalische Eigenschaften besitzen, erfolgt eine eingehende Diskussion am Beispiel des Komplexes **32** weiter unten.

Der Ag(I)-Komplex **33** zeigt ein Emissionsmaximum (300 K) von $\lambda_{\text{max}} = 465$ nm und liegt damit im tiefblauen Bereich. Darüber hinaus zeigt er eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums bei 77 K ($\lambda_{\text{max}} = 483$ nm), sowie deutlich unterschiedliche Abklingzeiten ($\tau_{300\text{K}} = 13$ μs und $\tau_{77\text{K}} = 297$ μs), was auf eine Emission durch thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) hinweist. Die Quantenausbeute von **33** liegt mit einem Wert von Φ_{PL} (300 K) = 0.70 ebenfalls im geeigneten Bereich für OLED-Anwendungen.

Die zusammengefassten Daten der Verbindungen **31-X**, **32** und **33** sind in Tabelle 2.9.5.1 zusammengefasst.

Tab. 2.9.5.1: Zusammenfassung der photophysikalischen Messdaten von **31-Br**, **31-I** und **33**.

	31-Br	31-I	33
λ_{max} (300 K) [nm] ^a	536	530	465
τ (300 K) [μs]	9	7	13
Φ_{PL} (300 K) ^b	0.83	0.83	0.70
k_r (300 K) [10^4 s^{-1}] ^c	9.1	11.9	5.4
k_{nr} (300 K) [10^4 s^{-1}] ^d	2.0	2.4	2.3
λ_{max} (77 K) [nm] ^a	549	518	483
τ (77 K) [μs]	3300	411	297
Φ_{PL} (77 K) ^b	~1.00	~1.00	~1.00
k_r (77 K) [10^4 s^{-1}] ^c	0.03	0.24	0.3

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 , ^c = für die radiative Rate gilt: $k_r(T) = \Phi_{\text{PL}}/\tau(T)$, ^d = für die nicht-radiative Rate gilt: $k_{\text{nr}}(T) = (1 - \Phi_{\text{PL}})/\tau(T)$.

Aufgrund der exzellenten photophysikalischen Eigenschaften wurde Komplex **32** eingehender untersucht. In Abbildung 2.9.5.2 sind die Emissionsspektren von **32** im Pulver bei 300 K und 77 K, sowie in einer PMMA-Matrix (~ 1 wt%) bei 300 K gezeigt. Der Komplex zeigt eine Lumineszenz im grünen Bereich mit einem Maximum von $\lambda_{\text{max}} = 532$ nm, bei einer Temperatur von 300 K. Die Quantenausbeute des Komplexes beträgt $\Phi_{\text{PL}}(300 \text{ K}) = 0.89$ und ist damit eine der höchsten gemessenen dieser Arbeit. Bei 77 K erfährt die Emission eine Rotverschiebung auf $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm. Gleichzeitig nimmt die Quantenausbeute bei 77 K ab und liegt nur noch bei $\Phi_{\text{PL}}(77 \text{ K}) = 0.70$. Daraus lässt sich rückschließen, dass die radiativen Raten bei einem Temperaturanstieg von 77 K auf 300 K von $0.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ auf $16.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ansteigen, was einem Anstieg um den Faktor 162 entspricht.

Die Beobachtung der Rotverschiebung bei 77 K sowie des enormen Anstiegs der radiativen Raten bei Erhöhung der Temperatur von 77 K auf 300 K weisen auf einen effizienten TADF-Emitter hin. Eingebettet in eine PMMA-Matrix erfährt das Emissionsspektrum eine deutliche Rotverschiebung zu $\lambda_{\text{max}} = 597$ nm. Dies ist auf die Rigiditäts-Abnahme der Umgebung zurückzuführen und wurde bereits zuvor diskutiert. Die photophysikalischen Messdaten sind in Tabelle 2.9.5.2 nochmals zusammengefasst.

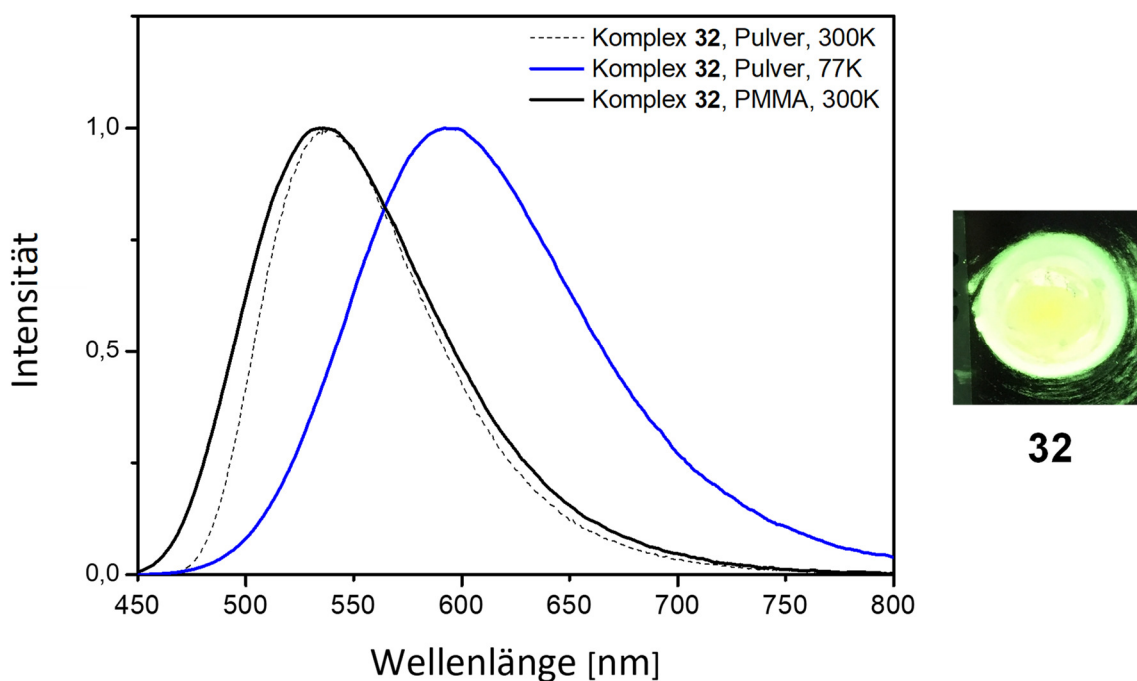


Abb. 2.9.5.2: Emissionsspektren von **32** im Pulver (schwarz, 300 K; gestrichelt, 77 K) und in einer PMMA-Matrix bei 300 K (blau) ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm).

Tab. 2.9.5.2: Zusammenfassung der photophysikalischen Messdaten von **32**.

	[Cu(SPh)(Me ₂ pzdtphbz)]	32
Pulver	λ_{\max} (300 K) [nm] ^a	532
	τ (300 K) [μ s]	5
	Φ_{PL} (300 K) ^b	0.89
	k_r (300 K) [10^4 s^{-1}] ^c	16.6
	k_{nr} (300 K) [10^4 s^{-1}] ^d	1.2
	λ_{\max} (77 K) [nm] ^a	540
	τ (77 K) [μ s]	680
	Φ_{PL} (77 K) ^b	0.70
	k_r (77 K) [10^4 s^{-1}] ^c	0.1
PMMA ^e	λ_{\max} (300 K) [nm] ^a	597
	τ (300 K) [μ s]	7
	Φ_{PL} (300 K) ^b	0.56

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 , ^c für die radiative Rate gilt: $k_r(T) = \Phi_{PL}/\tau(T)$, ^d für die nicht-radiative Rate gilt: $k_{nr}(T) = (1 - \Phi_{PL})/\tau(T)$, ^e der Emitter wurde mit einer Konzentration von 1 wt% in PMMA dotiert.

Um zu untersuchen, ob es sich bei Verbindung **32** tatsächlich um einen TADF-Emitter handelt, wurde die Lebensdauer τ in Abhängigkeit der Temperatur T gemessen. Für eine möglichst präzise Bestimmung des temperaturabhängigen Verhaltens der Lebensdauer wurden 37 Messungen zwischen 20 und 300 K durchgeführt (Abb. 2.9.5.3).

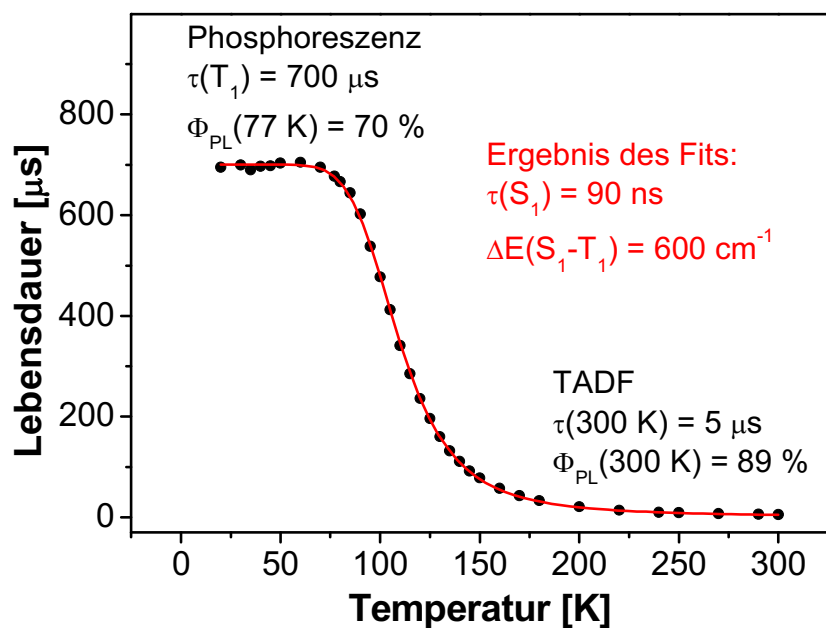


Abb. 2.9.5.3: Auftragung der Lebensdauer τ des angeregten Zustands von [Cu(SPh)(Me₂pzdtphbz)] (**32**) gegen die Temperatur T . Die rote Linie entspricht der Fitfunktion nach Gleichung 2.9.5.3.

Um das temperaturabhängige Verhalten des Emitters nun zu beschreiben, werden die Werte für $\tau(T)$ in eine Gleichung eingesetzt. Diese Gleichung beschreibt den temperaturabhängigen Besetzungsgrad der einzelnen Singulett- und Triplett-Niveaus anhand der Boltzmann-Verteilung und leitet sich wie folgt von ihr ab:

Jeder der beteiligten angeregten Zustände besitzt eine eigene Deaktivierungsrate k in den Grundzustand. Unter der Annahme, dass alle angeregten Zustände einem schnellen thermischen Gleichgewicht unterliegen, werden die angeregten Zustände nach einer Boltzmann-Verteilung besetzt mit der Gesamt-Deaktivierungsrate $k(T)$, in Abhängigkeit der Temperatur (Gl. 2.9.5.1).^{150–}

152

$$k(T) = \frac{\sum_{i=1}^p k_i \exp\left[-\frac{\Delta E(i - i_0)}{k_B T}\right]}{\sum_{i=1}^p \exp\left[-\frac{\Delta E(i - i_0)}{k_B T}\right]}$$

Gleichung 2.9.5.1: Boltzmann-Verteilung für die Berechnung der temperaturabhängigen Deaktivierungsraten $k(T)$ (k_B steht für die Boltzmann-Konstante, $\Delta E(i - i_0)$ beschreibt die Energiedifferenz zwischen dem i -sten Zustand und dem Grundzustand i_0).^{150–152}

Da die Lebensdauern τ experimentell einfacher bestimmt werden können als die Raten k , wird Gleichung 2.9.5.1 umformuliert unter der Annahme das $\tau = k^{-1}$. Für ein System mit vier Zuständen, bestehend aus dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand (S_1) und dem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand (T_1), wobei der Triplett-Zustand die drei Sub-Zustände I, II und III aufweist ergibt sich folgende Gleichung für die temperaturabhängige Lebensdauer (Gl. 2.9.5.2).^{151,153,154}

$$\tau(T) = \frac{1 + \exp\left[-\frac{\Delta E(II - I)}{k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\Delta E(III - I)}{k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - I)}{k_B T}\right]}{\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_{II}} \exp\left[-\frac{\Delta E(II - I)}{k_B T}\right] + \frac{1}{\tau_{III}} \exp\left[-\frac{\Delta E(III - I)}{k_B T}\right] + \frac{1}{\tau_{S_1}} \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - I)}{k_B T}\right]}$$

Gleichung 2.9.5.2: Funktion für die Lebensdauer eines Vier-Zustand-Systems mit S_1 und T_1 (I, II, III) in Abhängigkeit der Temperatur T (k_B steht für die Boltzmann-Konstante, ΔE beschreibt die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Zuständen).^{151,153,154}

Für Cu(I)-Komplexe wird in der Regel eine sehr kleine Nullfeldaufspaltung (ZFS, engl. *zero field splitting*) beobachtet ($<1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$).^{26,43,46,155} In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass $\Delta E(II - I) \approx \Delta E(III - I) \approx 0$, sodass die Lebensdauer der einzelnen Subniveaus I, II und III zu einem Wert für die Lebensdauer des T_1 -Zustands zusammengefasst werden können (siehe Abb. 2.9.5.4). Hierdurch wird auch $\Delta E(S_1 - I)$ zu $\Delta E(S_1 - T_1)$ und die Gleichung vereinfacht sich zu:^{39,71,156}

$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{\frac{3}{\tau_{T_1}} + \frac{1}{\tau_{S_1}} \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}$$

Gleichung 2.9.5.3: Funktion für die Lebensdauer eines Zwei-Zustand-Systems mit S_1 und T_1 in Abhängigkeit der Temperatur T (k_B steht für die Boltzmann-Konstante, ΔE beschreibt die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Zuständen).^{30,71,156}

Durch Anwenden der Fitfunktion von Gleichung 2.9.5.3 auf die gemessenen Daten der temperaturabhängigen Messung der Lebensdauer können nun die Energiedifferenz $\Delta E(S_1 - T_1)$ zwischen den beiden angeregten Zuständen S_1 und T_1 , als auch die Lebensdauer der reinen Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) des TADF-Prozesses bestimmt werden.

Der Besetzungsgrad der einzelnen angeregten Zustände wird bestimmt durch die thermische Energie des Systems. Bei hohen Temperaturen (300 K) werden die energetisch höher liegenden Zustände aufgrund der thermischen Aktivierung häufiger besetzt. Bei tiefen Temperaturen (10-77 K) werden nur die niedrigen Zustände besetzt.

Da man in diesem Fall aufgrund der schwachen Nullfeldaufspaltung von einem Zwei-Zustand-System ausgeht, bei dem die Triplett-Subniveaus näherungsweise entartet sind werden nur zwei angeregte Zustände besetzt: der angeregte Singulett-Zustand S_1 und der energetisch niedriger liegende Triplett-Zustand T_1 .

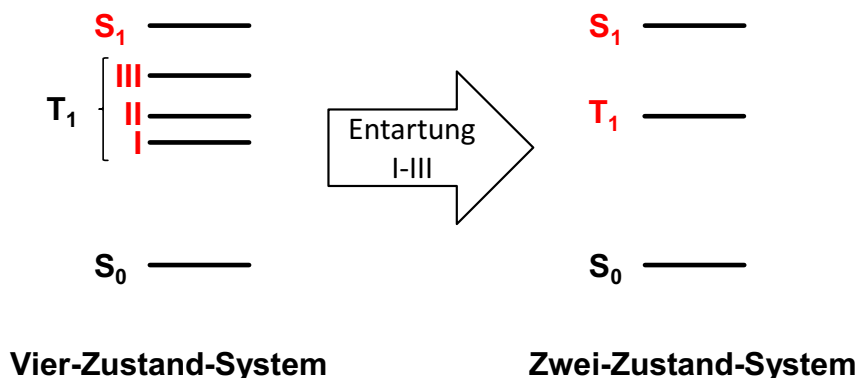
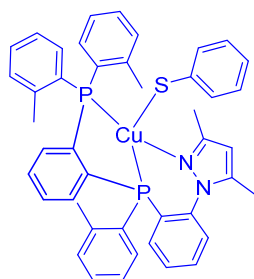


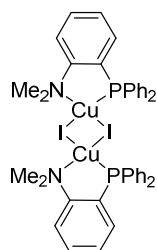
Abb. 2.9.5.4: Generierung eines Zwei-Zustand-Systems (rechts) aus einem Vier-Zustand-System (links) durch Entartung der drei Triplett-Subniveaus I, II, III. Die Entartung tritt für Cu(I)-Komplexe mit geringer Nullfeldaufspaltung auf und ist eine Näherungsmethode zur Berechnung photophysikalischer und energetischer Eigenschaften der Komplexe. Die beschriebenen Zustände sind rot markiert.^{51,71,151,153}

Bezugnehmend auf den in Abbildung 2.9.5.3 gezeigten Kurvenverlauf bedeutet dies, dass man zwei Plateaus beobachtet. Diese sind zurückzuführen auf die beiden angeregten Zustände, die besetzt werden, und ihre Lebensdauer. Die Lebensdauer des angeregten Emitters beträgt bei $T = 20$ K

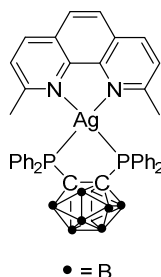
$\tau = 700 \mu\text{s}$. Dieser Wert entspricht der Lebensdauer des T_1 -Zustands und bleibt stabil bis $T = 53 \text{ K}$. Ab diesem Punkt nimmt die Lebensdauer τ mit steigender Temperatur T ab bis zu einer Lebensdauer $\tau = 5 \mu\text{s}$ bei einer Temperatur $T = 300 \text{ K}$. Dieser Endwert stellt gleichzeitig die Lebensdauer der TADF dar.


32

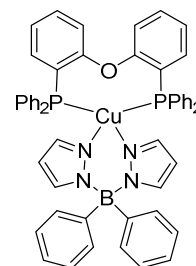
$\Delta E(S_1-T_1) = 600 \text{ cm}^{-1}$
 $\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$
 $\Phi_{\text{PL}} = 0.89$
 $\tau(300 \text{ K}) = 5.0 \mu\text{s}$
 $\tau(T_1-S_1) = 700 \mu\text{s}$
 $\tau(S_1-S_0) = 90 \text{ ns}$


A

$\Delta E(S_1-T_1) = 570 \text{ cm}^{-1}$
 $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$
 $\Phi_{\text{PL}} = 0.65$
 $\tau(300 \text{ K}) = 4.6 \mu\text{s}$
 $\tau(T_1-S_1) = 290 \mu\text{s}$
 $\tau(S_1-S_0) = 90 \text{ ns}$


B

$\Delta E(S_1-T_1) = 650 \text{ cm}^{-1}$
 $\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$
 $\Phi_{\text{PL}} = 0.78$
 $\tau(300 \text{ K}) = 2.8 \mu\text{s}$
 $\tau(T_1-S_1) = 890 \mu\text{s}$
 $\tau(S_1-S_0) = 36 \text{ ns}$


C

$\Delta E(S_1-T_1) = 650 \text{ cm}^{-1}$
 $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$
 $\Phi_{\text{PL}} = 0.90$
 $\tau(300 \text{ K}) = 13 \mu\text{s}$
 $\tau(T_1-S_1) = 500 \mu\text{s}$
 $\tau(S_1-S_0) = 170 \text{ ns}$

Abb. 2.9.5.5: Vergleich von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzdtbpbz})]$ (**32**) mit den literaturbekannten Verbindungen $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{PNMe}_2)]_2$ (**A**)⁴⁶, $[\text{Ag}(\text{dmp})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ (**B**)³⁹ und $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pzBph}_2)]$ (**C**)^{26,157}.

Da thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz eine Kombination von zwei Prozessen, nämlich thermisch-aktiviertes ISC ($T_1 \rightarrow S_1$) und spontane Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) darstellt, werden in der Regel Lebensdauern gemessen, welche deutlich länger als die des individuellen S_1 -Zustandes sind.^{28,39,43,156,156} Die Lebensdauer des S_1 -Zustands und damit der spontanen Fluoreszenz von **32** kann über Gleichung 2.9.5.3 bestimmt werden und beträgt $\tau(S_1) = 90 \text{ ns}$.

Mithilfe der intrinsischen Lebensdauern des T_1 - und des S_1 -Zustands kann über Gleichung 2.9.5.3 die Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ bestimmt werden. Mit $\Delta E(S_1-T_1) = 600 \text{ cm}^{-1}$ ist die Energiedifferenz sehr klein und liegt in einem für effiziente TADF-Systeme bekannten Bereich (Abb. 2.9.5.5).^{2,26,28,39}

2.10 Mononukleare Übergangsmetall-Komplexe mit tetradentaten 1-Phenyl-1*H*-pyrazolphosphan-Liganden

2.10.1 Motivation und Zielsetzung

Auf der Basis der erarbeiteten und erprobten Syntheserouten für die 1-Phenylpyrazolphosphan-Liganden ergaben sich weitere Konzepte für Liganden. Neben den bidentaten und tridentaten Liganden, welche in den Abschnitten 2.1 bis 2.9 vorgestellt wurden, wurden weitere Konzepte für noch rigidere tri- und auch tetradentate Liganden entwickelt.

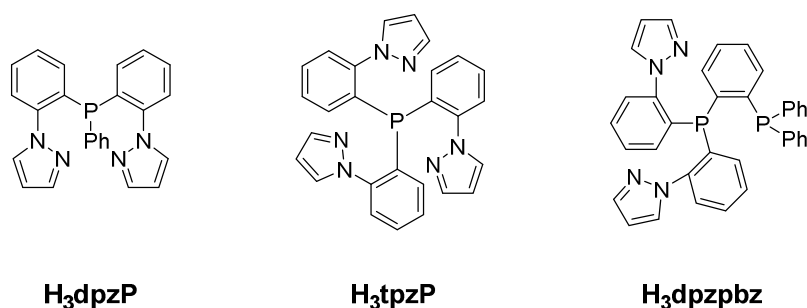


Abb. 2.10.1.1: Weitere Konzepte für tridentate und tetradentate Liganden.

Eine Synthese der in Abbildung 2.10.1.1 dargestellten Ligandensysteme sollte über eine simple Reaktion der entsprechenden Chlorophenylphosphin-Derivate mit dem über eine GRIGNARD-Route *ortho*-metallierten 1-Phenylpyrazol erreichbar sein.

Durch die Reaktion mit Cu(I)-Halogeniden oder Ag(I)-Halogeniden sollte das Potential hinsichtlich weiterer lumineszenter Emitter-Materialien untersucht werden.

Darüber hinaus sollte eine breite Variation der Metallzentren durch Verwendung von Übergangsmetallchloriden und Übergangsmetallsalzen mit schwach-kordinierenden Anionen oder von Metallcarbonylen die Anwendbarkeit der Konzepte in anderen Anwendungsgebieten untersucht werden.

Als mögliche Anwendungsgebiete wurden dabei Stickstoffaktivierung mit Molybdän^{158–160} oder Eisen^{161,162}, Cyanid-Aktivierung mit Eisen¹⁶³, Sauerstoffaktivierung mit Cu(I)^{164,165} oder Hydrogenierung von Kohlendioxid mit Eisen^{166,167} bzw. die Dehydrogenierung von Ameisensäure¹⁶⁸ für interessant befunden.

Im Rahmen dieser Dissertation konnte nur die Untersuchung des Ligandensystems H₃tpzP (**34**) erfolgen.

2.10.2 Synthese und Charakterisierung des Liganden H₃tpzP

Die Synthese des Liganden wurde über eine *ortho*-Metallierung von 1-Phenylpyrazol mit Ethylmagnesiumbromid unter Rückflussbedingungen mit darauffolgender Umsetzung mit Phosphortrichlorid bei 0 °C erreicht. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 84% erhalten werden.

Durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Kristallstrukturanalyse konnte H₃tpzP (**34**) charakterisiert werden.

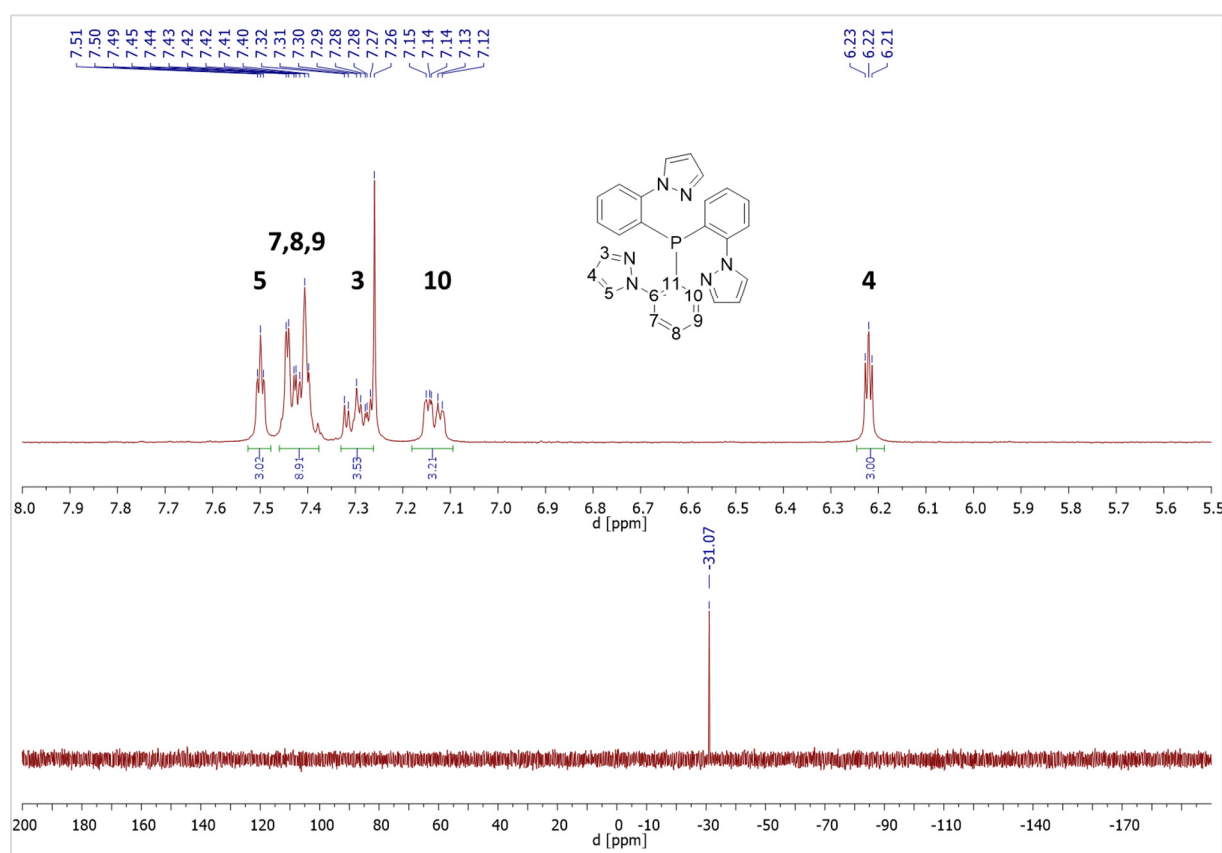


Abb. 2.10.2.1: ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum des Liganden H₃tpzP (**34**) (CDCl₃, 300 MHz bzw. 101 MHz, 300 K).

Im ¹H-NMR-Spektrum werden im Wesentlichen fünf Signalgruppen detektiert. Dabei kann eine Zuordnung über 2D-NMR-Spektroskopie erfolgen. Bei einer chemischen Verschiebung von 6.22 ppm wird das Proton in Position 4 detektiert. Die weiteren Signale im aromatischen Bereich ($\delta_{\text{H}} = 7.30$ ppm, 7.50 ppm) können den Protonen in Position 3 und 5 der Pyrazole zugeordnet werden. Am weitesten hochfeldverschoben wird das Proton der Position 10 ($\delta_{\text{H}} = 7.14$ ppm) beobachtet. Die Protonen der Positionen 7,8 und werden als Multipllett von 7.40 bis 7.45 ppm detektiert.

Herauszuheben ist an dieser Stelle, dass alle Signale eine zusätzliche Kopplung aufweisen. Diese ist auf die J_{PH} -Kopplung zurückzuführen, welche sich über das komplette Molekül erstreckt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -31.1 ppm detektiert. Die Verschiebung liegt in dem Bereich, welcher für Triarylphosphine erwartet wird, die *ortho*-funktionalisierte Aromaten mit elektronenschiebenden Gruppen besitzen. Hierzu zählen unter anderem Tri-*ortho*-tolylphosphin ($\delta_{\text{P}} = -30 \text{ ppm}$)¹¹⁹ oder Tri(2-dimethylaminophenyl)phosphin ($\delta_{\text{P}} = -27.8 \text{ ppm}$)¹⁶⁹. Auch die Pyrazol-Ringe üben einen +I-Effekt auf das Triphenylphosphin-Rückgrat aus.

Massenspektrometrisch wurde der Ligand durch mehrere Fragmente identifiziert. Als Ionisationsmethode wurde ESI^+ angewendet. Der Ligand wurde durch die Fragmente $[\text{LH}]^+$ ($m/z = 461.3$), $[\text{LNa}]^+$ (483.3) und $[\text{LONa}]^+$ (499.3) identifiziert. Das Fragment mit der höchsten Häufigkeit war dabei $[\text{LNa}]^+$. Durch den Einsatz von Pufferlösungen bei der ESI-Massenspektrometrie können Natrium-Addukte oder -Komplexe detektiert werden. Umgekehrt kann die bevorzugte Bildung eines Natrium-Komplexes auch als Indiz für die guten Komplexierungs-Eigenschaften gewertet werden. Die hochaufgelöste Masse m/z des Fragments $[\text{LNa}]^+$ beträgt 483.1461 (ber. 483.1458).

Durch Übersichten einer konzentrierten Chloroform-Lösung des Liganden H_3tpzP mit Pentan wurden Einkristalle erhalten, welche durch Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

Der Ligand H_3tpzP kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn , mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Am besten lässt sich die erhaltene Molekülstruktur für H_3tpzP mit der des Tri(*ortho*-tolyl)phosphins vergleichen. Bei beiden Strukturen sind die substituierten Phenylringe gestaffelt angeordnet. Die Substituenten an den Phenylringen sind in Richtung des Kegels orientiert, den das Phosphoratom mit den Phenylringen erzeugt. Die Bindungslängen zwischen dem Phosphor und den Phenylringen (1.840(3)-1.854(3) Å) sind vergleichbar mit den gemessenen Bindungslängen bei Tri(*ortho*-tolyl)phosphin (1.836(2)-1.837(2) Å)⁶⁶. Die Winkel C7-P1-C14, C14-P1-C21 und C21-P1-C7 des Kegels, welcher durch das Phosphoratom und die umliegenden Phenylringe erzeugt wird, sind hingegen minimal spitzer, verglichen mit Tri(*ortho*-tolyl)phosphin (Bindungswinkel: 101.9(1)°, 103.1(1)° und 103.4(1)°)⁶⁶. Die Bindungswinkel im Fall des Liganden betragen 102.4(1)°, 99.4(1)° und 100.6(1)°. Die spitzeren Winkel im Fall des H_3tpzP könnten aus einer stärkeren Abstoßung zwischen den Pyrazol-Ringen und dem freien Elektronenpaar resultieren.

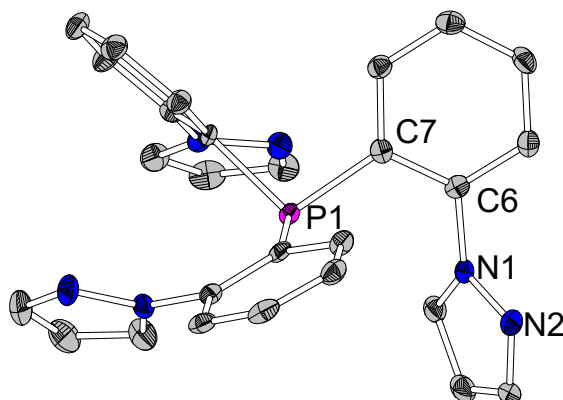
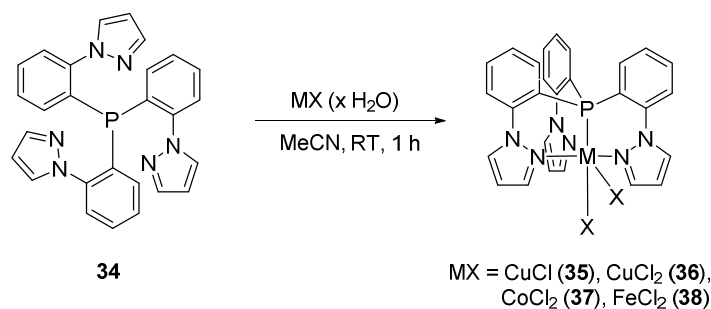


Abb. 2.10.2.2: Molekülstruktur von H_3tpzP (**34**). (Thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C7 1.849(3), P1-C14 1.854(3), P1-C21 1.840(3), C6-N1 1.421(4), N1-N2 1.362(3), C7-P1-C21 102.4(1), C7-P1-C14 99.4(1), C14-P1-C21 100.6(1), C7-C6-N1-N2 41.1(4).

2.10.3 Komplexierungs- und Strukturchemie

Um das koordinative Potential des neuen Liganden H_3tpzP abzuschätzen, wurden Komplexierungsreaktionen mit unterschiedlichen Übergangsmetall-Derivaten durchgeführt. Neben Reaktionen des Liganden mit CuCl wurden Reaktionen mit CuCl_2 , FeCl_2 und CoCl_2 sowie mehrerer Metallsalze mit schwach-koordinierenden Anionen, wie $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ sowie $\text{Mn}(\text{OTf})_2$ und $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ durchgeführt. Darüber hinaus wurde auch eine Reaktion mit $[\text{Mo}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ durchgeführt.

Die Komplexierung der Metallchloride wurde erreicht, indem äquimolare Mengen des entsprechenden Metallchlorid-Hydrats und des Liganden in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt wurden.



Schema 2.10.3.1: Synthese der ÜM-Chlorid-Komplexe.

Bei Zugabe des Liganden konnten charakteristische Farbumschläge beobachtet werden, welche in Tabelle 2.10.3.1 zusammengefasst sind.

Tab. 2.10.3.1: Farbe der Reaktionslösung vor und nach der Zugabe des Liganden.

	Farbe der ÜM-Chloride in MeCN	Farbe der Lösung nach Zugabe des Liganden
CuCl	farblos	gelb
CoCl₂ · 6 H₂O	blau	grün
CuCl₂ · 2 H₂O	gelbgrün	grün
FeCl₂ (in Acetonitril)	blassrot	rot
FeCl₂ (in Tetrahydrofuran)	farblos	gelb

Aufgrund der paramagnetischen Natur der Übergangsmetall-Komplexe von Cu(II), Co(II) und Fe(II) konnten keine Informationen aus den NMR-Spektren gewonnen werden. Die Komplexe wurden vorrangig mit LIFDI-Massenspektrometrie nachgewiesen. Die detektierten Fragmente sind in Tabelle 2.10.3.2 zusammengefasst.

Tab. 2.10.3.2: Gefundene und berechnete Fragmente für die ÜM-Chlorid-Komplexe.

Verbindung		gefunden m/z	berechnet m/z
[CuCl(H₃tpzP)]	35	[Cu(H ₃ tpzP)] ⁺ 523.0860	523.0856
[CuCl₂(H₃tpzP)]	36	[CuCl(H ₃ tpzP)] ⁺ 558.0547	558.0549
[CoCl₂(H₃tpzP)]	37	[CoCl ₂ (H ₃ tpzP)Na] ⁺ 612.0160 [CoCl(H ₃ tpzP)] ⁺ 554.3	612.0167 554.9
[FeCl₂(H₃tpzP)]	38	[FeCl(H ₃ tpzP)] ⁺ 551.0598	551.0598

Die erhaltenen Übergangsmetall-Komplexe mit FeCl₂, CoCl₂ und CuCl₂ erwiesen sich als sehr labil. So neigten die Komplexe **36** und **37** schnell zu Zersetzung zum entsprechenden Metallchlorid und Liganden. Im Rahmen mehrerer Versuche, die erhaltenen Komplexe zu kristallisieren, wurde beobachtet, dass sich Kristalle der Metallchlorid-Solvate bildeten und der Ligand als Niederschlag ausfiel. In der Regel trat dieser Sachverhalt bei Verwendung von *n*-Pentan als schlechtlösende

Komponente auf, sodass auch hier von einer löslichkeitsinduzierten Zersetzung gesprochen werden kann. Dabei zerfällt der neutrale Komplex aufgrund einer besseren Löslichkeit eines der Komponenten wieder in die Bestandteile, wobei einer (in diesem Fall das Metallchlorid) aus der Lösung ausfällt.

Darüber hinaus konnten durch die Variation des Lösungsmittels bei der Komplexierung von FeCl_2 Hinweise gefunden werden, dass der gebildete FeCl_2 -Komplex in Acetonitril-Lösung vermutlich in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegt. Dabei werden die Chlorido-Liganden leicht durch Acetonitril-Moleküle verdrängt. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung, dass FeCl_2 in Acetonitril eine rote Farbe annimmt, welche sich jedoch bei der Zugabe des Liganden kaum verändert. Darüber hinaus besitzt der im folgenden Abschnitt präsentierte Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ eine rote Farbe in Lösung, was auf das gleiche Ligandenfeld hinweist. Bei der Reaktionsführung in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran konnte ein Farbumschlag von farblos nach gelb beobachtet werden und es wurde ein gelbes Produkt isoliert.

Der Komplex $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (**35**) konnte zusätzlich zu dem massenspektrometrischen Nachweis auch durch ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abb. 2.10.3.1).

Kontraintuitiv ist in diesem Zusammenhang der Sachverhalt, dass im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signalsatz beobachtet wird. Da nur zwei der drei Pyrazol-Einheiten an das $\text{Cu}(\text{I})$ -Zentrum koordiniert sind, wird ein Signalsatz für die koordinierten und einen Signalsatz für den unkoordinierten Liganden-Arm erwartet.

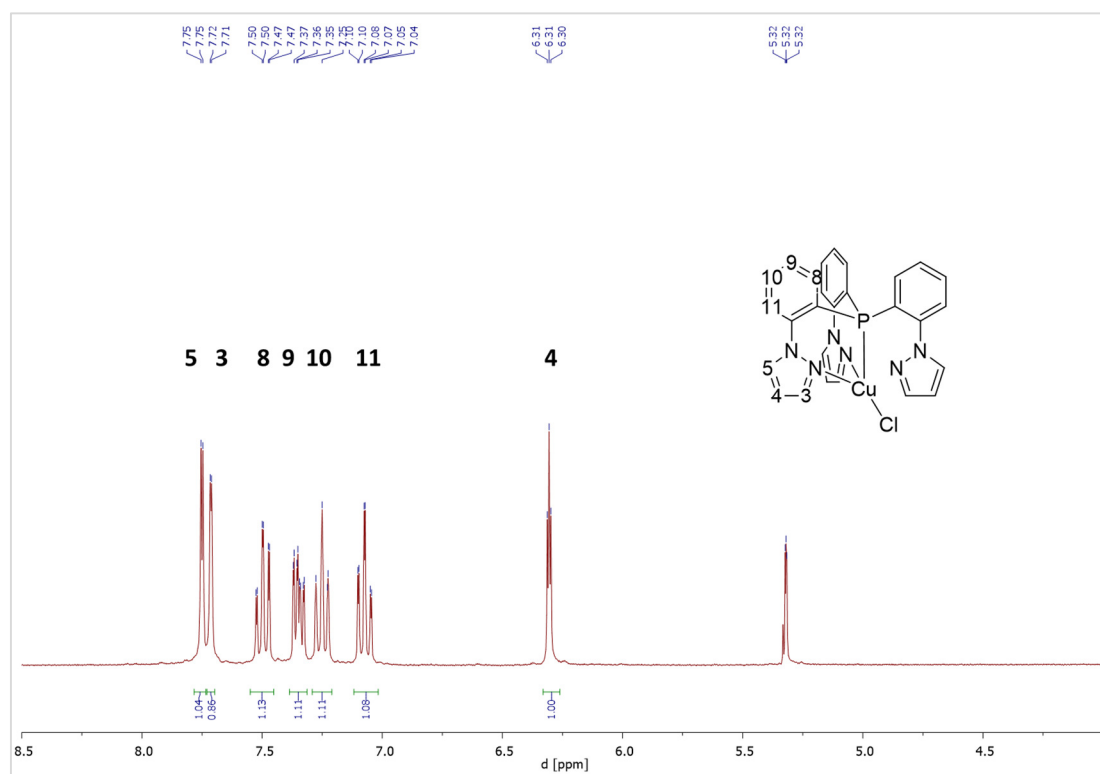


Abb. 2.10.3.1: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (**35**) (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 300 K).

Die Integrale der beiden Signalsätze sollten dann auch ein Verhältnis von 2:1 aufzeigen. Erklären lässt sich das Fehlen des zweiten Signalsatzes vermutlich auf Basis der bereits erwähnten dynamischen Prozesse von Cu(I)-Komplexen in Lösung. Wird davon ausgegangen, dass die Bildung der koordinativen Bindung und deren Bruch bei Raumtemperatur so schnell ablaufen, dass die Zeitskala durch die Frequenz der Messung nicht mehr aufgelöst werden kann, so würde lediglich ein Signalsatz erscheinen. Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob dies der Fall ist, könnten Tieftemperatur-NMR-Messungen durchgeführt werden.

Für den Komplex **35** wurden, durch Übersichten einer konzentrierten Chloroform-Lösung mit Pentan Einkristalle erhalten, mit denen durch Kristallstrukturanalyse die Molekülstruktur bestimmt wurde.

Der Komplex **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc*, mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 2.10.3.1).

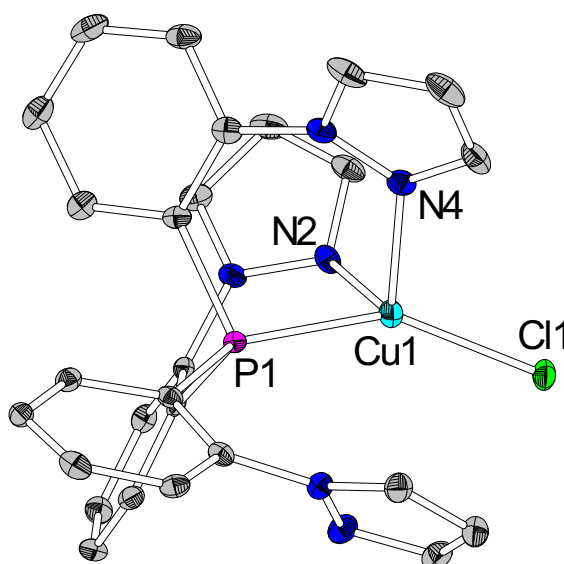


Abb. 2.10.3.1: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (**35**). (Thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-Cl1 2.238(2), P1-Cu1 2.223(2), N2-Cu1 2.218(6), N4-Cu1 2.089(7), P1-Cu1-Cl1 147.6(1), N2-Cu1-P1 86.8(2), N2-Cu1-N4 101.9(2).

Weiterführende Diskussionen sind der Masterarbeit mit dem Titel *[EN3]-Tripodliganden als template in der Organometallchemie* von PATRICK SWOLANA (Philipps-Universität Marburg) zu entnehmen. Dort ist ebenso die Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{tpzP})]$ veröffentlicht. Eine genaue Beschreibung der Molekülstruktur ist dort zu entnehmen.

Um ein tetraedrischen, kationisches Cu(I)-Ion innerhalb des Ligandengerüsts zu generieren, wurde der oben beschriebene Cu(I)-Komplex mit Silberhexafluorophosphat umgesetzt. Hierdurch sollte

ein Anionenaustausch, unter Abstraktion des Chlorid-Ions erfolgen. Unmittelbar nach der Zugabe des Silberhexafluorophosphats bildete sich ein brauner Feststoff, welcher abfiltriert wurde. Die erhaltene, farblose Lösung wurde eingengt und das Produkt aus Dichlormethan/ Pentan kristallisiert.

Die Analyse der erhaltenen Einkristalle mittels Röntgenstrukturanalyse ergaben dabei die in Abbildung 2.10.3.2 gezeigte Molekülstruktur.

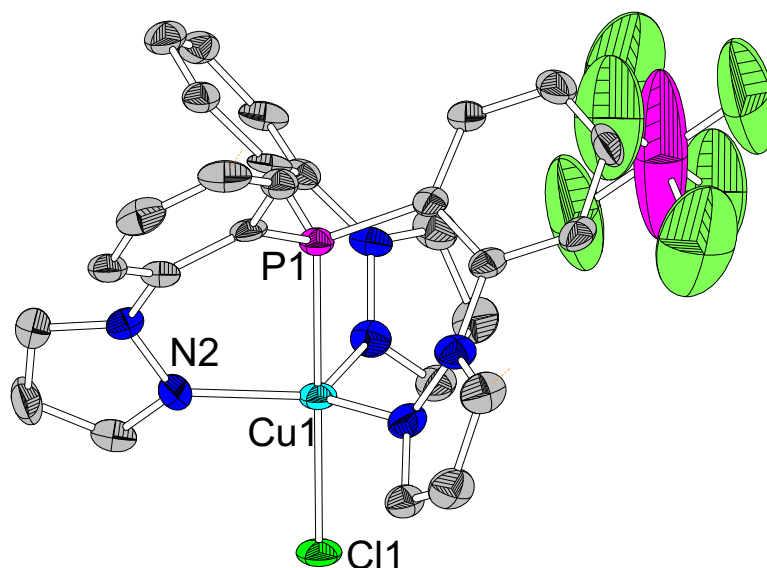
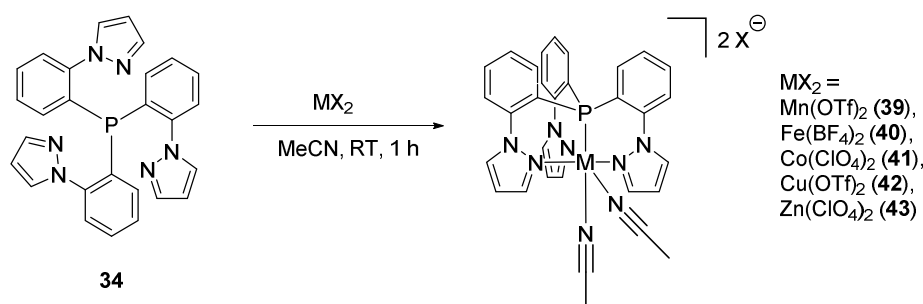


Abb. 2.10.3.2: Molekülstruktur des Oxidationsproduktes (Thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt).

Aufgrund der schlechten Qualität der erhaltenen Molekülstruktur wird sie nur als Nachweis für die Generierung eines Oxidationsproduktes herangezogen. Analog zu anderen Cu(I)-Verbindungen, in denen das Cu(I)-Atom tetraedrisch oder trigonal-pyramidal koordiniert vorliegt, besitzt das Cu(I)-Atom eine hohe Reaktivität gegenüber oxidativen Reaktionspartnern. Diese Eigenschaft wurde bereits zur Sauerstofffixierung bzw. -aktivierung genutzt und eingehend untersucht.^{56,170–173} Darüber hinaus gibt es wenige Studien, welche sich mit Amino- und Imino-funktionalisierten Triphenylphosphin-Liganden und deren tetrakoordinierten Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen beschäftigen.^{174,175} Dabei konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass ein vierfach koordiniertes Cu(I)-Zentrum sehr reaktiv gegenüber dem umgebenden Medium ist und Reaktionen eingeht.^{174,175} Im konkreten Fall wurde untersucht, welche Reaktivitäten bspw. Cu(ClO₄) oder Cu(NO₃) gegenüber ihren Anionen besitzen, sobald sie einem tetradentaten Liganden ausgesetzt werden. Dabei zeigte sich, dass in beiden Fällen eine Koordination der Anionen unter Oxidation des Cu(I)-Atoms stattfand.^{174,175}

In dem hier betrachteten Fall ist davon auszugehen, dass das generierte, vierfach koordinierte Cu(I)-Kation mit dem verwendeten Dichlormethan unter Oxidation zu Cu(II) abreagiert ist. Untermauern könnte dies die Beobachtung, dass eine Reaktion des Liganden mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ in Dichlormethan ebenfalls einen farblosen Feststoff lieferte, dessen ^1H -NMR-Spektrum jedoch eine ähnliche Verbreiterung aufwies wie andere Cu(II)-Komplexe.

Des Weiteren erfolgte die Synthese von Komplexen, ausgehend von zweiwertigen Übergangsmetall-Ionen mit schwach-koordinierenden Anionen (WCA, engl. *weakly coordinating anions*), wie $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Ebenso wurden Komplexe mit $\text{Mn}(\text{OTf})_2$ und $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ hergestellt.



Schema 2.10.3.2: Synthese der ÜM-Acetonitril-Komplexe **39-43** mit schwachkoordinierenden Anionen.

Die Komplexe **40** (rot), **41** (blaugrün) und **42** (grün) wurden nach der Aufarbeitung als farbige Feststoffe erhalten. Die beiden Komplexe **39** und **43** wurden als farblose Feststoffe isoliert.

Der Nachweis der Komplexe wurde auch in diesem Fall hauptsächlich über Massenspektrometrie und Kristallstrukturanalyse geführt.

Tab. 2.10.3.3: Gefundene und berechnete Fragmente für die ÜM-WCA-Komplexe.

Fragment	Verbindung	gefunden	berechnet
$[\text{Mn}(\text{H}_3\text{tpzP})\text{H}]^+$	39	516.1018	516.1019
$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{tpzP})\text{H}]^+$	40	517.0992	517.0988
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{tpzP})]^+$	41	519.0896	519.0892
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{tpzP})]^+$	42	523.0857	523.0856

Kontraintuitiv ist im Fall der ESI^+ -Massenspektren die Detektion von Fragmenten des Typs $[\text{M}(\text{H}_3\text{tpzP})]^+$ und $[\text{M}(\text{H}_3\text{tpzP})\text{H}]^+$. Die Fragmente $[\text{M}(\text{H}_3\text{tpzP})]^+$ müssten demnach durch eine einfache Reduktion des entsprechenden Co(II)- und Cu(II)-Komplex entstanden sein. Dies könnte möglicherweise durch eine Disproportionierung der divalenten Metallkomplexe erklärt werden.

Ungeklärt ist allerdings, wie die Fragmente des Typs $[M(H_3tpzP)H]^+$ gebildet werden. Da es sich um ein monokationischen Fragment handelt gibt es zwei Oxidationsstufen, die die Metalle besitzen können: Liegen die Metalle in der Oxidationsstufe 0 vor, würde sich das Fragment aus dem Metall und dem einfach-protonierten Liganden zusammensetzen. Liegen die Metalle in der Oxidationsstufe +II vor, so müssten sich die Fragmente aus einem divalenten Metall, dem neutralen Liganden und einem hydridischen Wasserstoff zusammensetzen. Beide Varianten erscheinen unter den Bedingungen einer ESI⁺-Messungen unwahrscheinlich. Für eine vollständige Klärung dieses Sachverhalts müssten weitere Untersuchungen erfolgen.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitril-Lösung oder Übersichten einer konzentrierten Acetonitril-Lösung mit Diethylether konnten Einkristalle der Verbindungen $[Fe(H_3tpzP)(MeCN)_2](BF_4)_2$ (**40**), $[Co(H_3tpzP)(MeCN)_2](ClO_4)_2$ (**41**) und $[Zn(H_3tpzP)(MeCN)_2](ClO_4)_2$ (**43**) erhalten werden. Durch Kristallstrukturanalyse wurden die Molekülstrukturen bestimmt.

Die drei Komplexe kristallisieren im monoklinen Kristallsystem. Komplexe **40** und **43** kristallisieren in der Raumgruppe *C2/c* und Komplex **41** in der Raumgruppe *Cc*. Die Elementarzellen aller drei Verbindungen beinhalten acht Formeleinheiten.

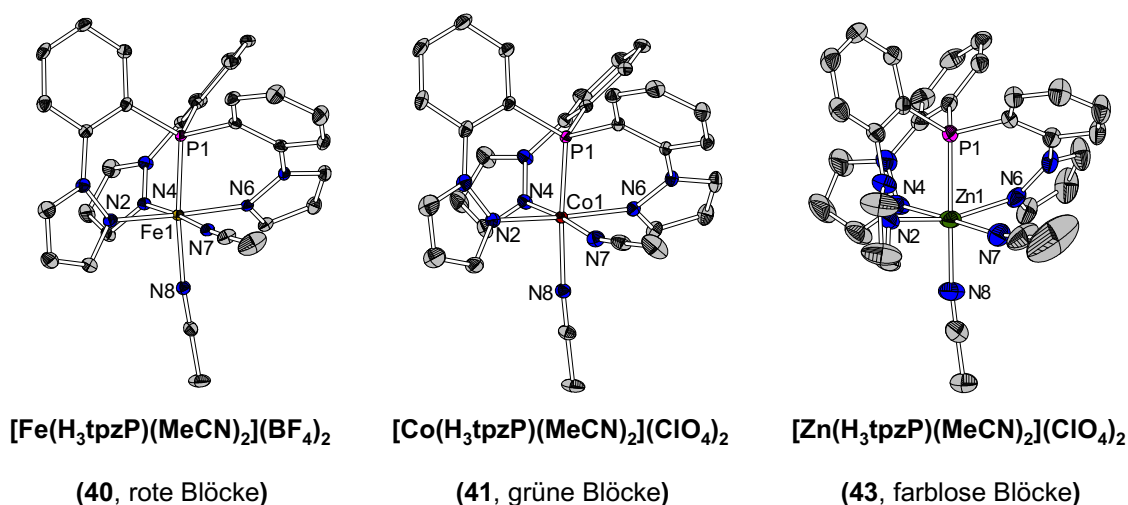


Abb. 2.10.3.3: Molekülstrukturen der drei ÜM-WCA-Komplexe **40**, **41** und **43**. (Thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome und Anionen wurden für die Übersichtlichkeit entfernt).

Alle in Abbildung 2.10.3.3 dargestellten Komplexe weisen eine verzerrt oktaedrische Koordination auf. Dabei sind die Metallzentren von dem tetradentaten Liganden und zwei weiteren Acetonitril-Moleküle umgeben. Der Ligand H_3tpzP nimmt mit seinen drei Pyrazol-Einheiten und dem Phosphoratom drei äquatoriale (N) und eine apikale Koordinationsstelle (P) ein, während die

beiden Acetonitril-Moleküle die übrige äquatoriale und apikale Position einnehmen. Durch die Koordination des Liganden werden die beiden Acetonitril-Moleküle in eine *cis*-Konformation gezwungen.

Ein Vergleich der gemessenen Bindungslängen und -winkel des Fe(II)- (**40**) und des Co(II)-Komplexes (**41**) zeigt große Ähnlichkeiten auf. So liegen die Bindungslängen M1-N2 (2.002(2) - 2.007(2) Å), M1-N6 (1.987(2) - 1.997(2) Å), M1-N8 (1.969(3) - 1.981(2) Å) und M1-P1 (2.109(8) - 2.116(6) Å) in vergleichbaren Größenordnungen.

Tab. 2.10.3.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der drei Komplexe des Typs [M(H₃tpzP)(MeCN)₂]WCA₂. Es werden nur die zweifach positiv geladenen Komplex-Kationen diskutiert.

		40 (Fe)	41 (Co)	43 (Zn)
M1-N2	Ligand	2.007(2)	2.002(3)	2.287(3)
M1-N4	Ligand	1.984(2)	2.171(2)	2.181(3)
M1-N6	Ligand	1.997(2)	1.987(3)	2.214(3)
M1-N7	MeCN	1.935(2)	2.229(3)	2.169(3)
M1-N8	MeCN	1.981(2)	1.969(3)	2.036(3)
M1-P1	Ligand	2.116(1)	2.109(1)	2.354(1)
N2-M1-P1		92.5(1)	92.0(1)	84.6(1)
P1-M1-N6		84.1(1)	82.8(1)	79.0(1)
N6-M1-N8		88.3(1)	90.4(1)	96.3(1)
N8-M1-N2		92.2(1)	95.5(1)	100.7(1)
N4-M1-P1		89.6(1)	89.9(1)	85.6(1)
P1-M1-N7		93.6(1)	97.1(1)	95.1(1)

Ein Unterschied wird für die beiden Bindungen M1-N4 und M1-N7 beobachtet, welche durch die Koordination des *trans*-ständigen Pyrazols und äquatorialen Acetonitril-Moleküls erzeugt werden. Hier werden für Komplex **40** Bindungslängen von M1-N4 1.984(2) Å und M1-N7 1.935(2) Å gemessen, für Komplex **41** jedoch deutlich längere Bindungen von 2.171(2) Å und 2.229(3) Å. Der Unterschied der Bindungslängen lässt sich über einen JAHN-TELLER-Effekt erklären, welcher in schwacher Form bei *d⁷-high-spin*-Komplexen, wie dem hier diskutierten Co(II)-Komplex auftritt. Die Bindungswinkel innerhalb des, durch die Liganden aufgespannten Oktaeders weichen nur geringfügig von den optimalen 90° ab und liegen zwischen 82.8(8)° und 97.1(8).

Deutlich unterschiedlich hingegen sind die Bindungslängen und -winkel bei dem Zink-Komplex (43). Aufgrund der höheren Ladungsdichte des Zn(II)-Zentrums sind die Bindungslängen verglichen mit dem Fe(II)- und Co(II)-Komplex deutlich länger. Wegen seiner d^{10} -Elektronenkonfiguration sind alle d -Orbitale voll besetzt, gleichzeitig liegt der Ionenradius des Zn(II)-Zentrums ($r_{\text{ion}} = 0.88 \text{ \AA}$) in einem ähnlichen Bereich wie Fe(II) ($r_{\text{ion}} = 0.92 \text{ \AA}$) und Co(II) ($r_{\text{ion}} = 0.88 \text{ \AA}$).⁵⁶ Dadurch kommt es zu einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den besetzten d -Orbitalen und den σ -Donor-Liganden bzw. einer schlechteren Stabilisierung der donierten Elektronendichte. Besonders die beiden Bindungen Zn1-N2 und Zn1-N6 weisen eine signifikante Verlängerung verglichen mit den analogen Fe(II)- und Co(II)-Komplexen auf. Durch den *trans*-Effekt der beiden gegenüberliegenden σ -Donor-Liganden werden die Bindungen geschwächt, sodass längere Bindungen beobachtet werden. Gleichzeitig zeigen die beiden Bindungen Zn1-N4 und Zn1-N7 keine signifikanten Unterschiede. Hier wird die durch den Pyrazol-Liganden donierte Elektronendichte durch den π -Akzeptor-Charakter des *trans*-ständigen Acetonitril-Liganden stabilisiert. Insgesamt liegen die Zn-N-Bindungen jedoch in einem für Zink-Pyrazol-Komplexe bekannten Bereich.¹⁷⁶

Auffällig ist die nur geringfügig längere Bindung Zn1-N8 ($2.036(3) \text{ \AA}$) in Zusammenhang mit der deutlich längeren Bindung Zn1-P1 ($2.354(8) \text{ \AA}$). Während die Bindungslänge der Zn1-N8 ebenfalls in einem bekannten Bereich liegt, ist die Zn1-P1-Bindung deutlich länger als bei dem Fe(II)- und Co(II)-Derivat. Auf der einen Seite könnte es sich um eine Konkurrenz-Situation zwischen den beiden π -Akzeptor-Liganden PPh₃ (als Teil des tetradentaten Liganden) und dem Acetonitril-Ligand handeln. Hierfür würde eine minimal längere C-N-Dreifachbindung des N8-Acetonitrils im Vergleich zu dem N7-Acetonitril sprechen (C-N8 $1.134(5) \text{ \AA}$ vs. C-N7 $1.104(5) \text{ \AA}$). Die längere C-N8-Bindungslänge weist auf einen höheren π -Rückbindungsanteil hin, welcher die Bindung Zn1-P1 schwächen könnte. Auf der anderen Seite konnten nur wenige Beispiele für Zn-PPh₃-Bindungen in der Literatur gefunden werden, ohne kristallographische Analyse. Dies ist auch in Übereinstimmung mit dem HSAB-Prinzip, bei dem eine Bindung zwischen dem harten Zn(II) und dem weichen PPh₃ eher unvorteilhaft für die Bindungspartner ist.

Durch die längeren Bindungen wird das Zn(II)-Zentrum nicht in der Ebene N2-N4-N6 koordiniert, sondern befindet sich leicht unterhalb, sodass sich eine leichte Wölbung der äquatorialen Koordinationsebene ergibt. Dies äußert sich auch in spitzeren Bindungswinkeln N2-Zn1-P1 ($84.6(7)^\circ$), N4-Zn1-P1 ($85.6(8)^\circ$) und N6-Zn1-P1 ($79.0(7)^\circ$).

Durch die Reaktion des Liganden H₃tpzP mit einem Äquivalent des Präkursors [Mo(MeCN)₃(CO)₃] konnte der Komplex [Mo(H₃tpzP)(CO)₃] (44) erhalten werden. Der Komplex

fällt als gelboranger Feststoff an und wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie, Elementaranalytik und Kristallstrukturanalyse komplett charakterisiert. Während im ^{31}P -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 23.96$ ppm detektiert wird, sind die Signale im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes teilweise verbreitert. Aufgrund des einen freien bzw. unkoordinierten Liganden-Arms sind zwei Signalsätze zu erwarten. Dementsprechend können die scharfen Signale bei 8.40, 7.01 und 5.83 ppm dem ungebundenen Ligandenarm zugeordnet werden. Die beiden verbreiterten Signale bei 6.79 und 6.24 ppm können den gebundenen Pyrazol-Einheiten zugeordnet werden. Die restlichen Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden, jedoch weist die Summe aller Integrale in Höhe von 21 darauf hin, dass alle Protonen beobachtet werden. Die Verbreiterung der Signale für die gebundenen Pyrazol-Einheiten könnte analog zu den Beobachtungen des Cu(I)-Komplexes (**35**) auf schnelle dissoziative und assoziative Austauschprozesse in Lösung zurückgeführt werden. Möglicherweise treten im Fall des Molybdän-Komplexes (**44**) auch fluktuierende Bindungsbrüche auf.

Massenspektroskopisch wurde der Komplex als Natriumaddukt $[\text{Mo}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{CO})_3\text{Na}]^+$, mit m/z 665.0363 (ber. 665.0366) detektiert.

Durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitril-Lösung konnten Einkristalle zur Vermessung mittels Kristallstrukturanalyse gezüchtet werden. Die Molekülstruktur von **44** ist in Abbildung 2.10.3.4 gezeigt.

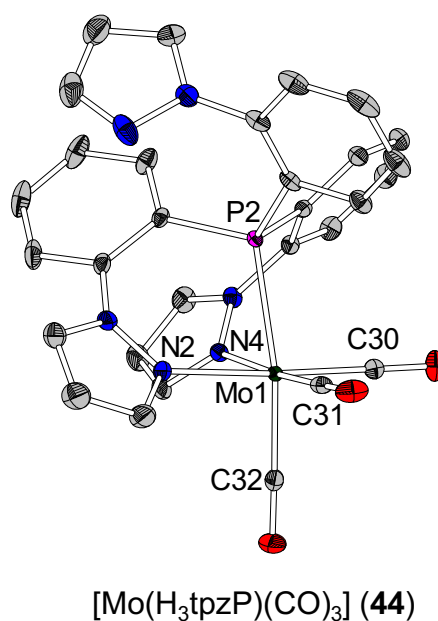


Abb. 2.10.3.4: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{CO})_3]$ (**44**) (Thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt).

Der Komplex **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Mo-Atom ist verzerrt oktaedrisch durch zwei Pyrazol-Einheiten und das Phosphin sowie drei Carbonyl-Liganden koordiniert. Wie bereits vermutet, koordiniert eine der Pyrazol-Einheiten nicht an das Mo-Atom und hängt frei im Raum. Die faciale Anordnung der Carbonyl-Liganden entsteht durch die Konkurrenz um die d-Orbitale mit π -Symmetrie. Da die Carbonyl-Liganden die stärksten π -Akzeptorliganden darstellen, stehen sie in Konkurrenz zu den *trans*-ständigen Liganden. Dies ist anhand der Mo-C-Bindungen zu erkennen. Während die beiden Bindungen Mo1-C30 (1.936(2) Å) und Mo1-C31 (1.942(2) Å) ähnliche Längen haben, ist die Bindung Mo1-C32 (1.969(2) Å) länger aufgrund der Konkurrenz zum Phosphin-Ligand. Die Bindungslängen sind hierbei vergleichbar mit denen von $[\text{Mo}(\text{Hdmpz})(\text{CO})_4]$ (1.943 Å)¹⁷⁷ und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ (1.981 Å)¹⁷⁸. Anhand der Bindungslängen zwischen dem Mo-Atom und den bindenden Atomen lassen sich Rückschlüsse auf den π -Akzeptorcharakter ziehen. Ein Vergleich der Mo(0)-P-Bindungslängen zwischen $[\text{Mo}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{CO})_3]$ (2.461(7) Å) und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ (2.577 Å) weist auf das Vorliegen eines π -Akzeptorcharakters des hier diskutierten Liganden hin. Die Mo-N-Bindungen (2.262(6) Å) jedoch zeigen im Vergleich zu den Literaturwerten von $[\text{Mo}(\text{Me}_2\text{pz})_2(\text{CO})_4]$ (2.290 Å)¹⁷⁷ so gut wie keinen Unterschied, woraus auf sehr geringe bis keine π -Akzeptoreigenschaften geschlossen wird.

Weitere Informationen zu dem π -Akzeptorcharakter des Liganden H_3tpzP (**34**) konnten mittels IR-Spektroskopie erhalten werden. Anhand der CO-Valenzschwingung lässt sich der π -Akzeptorcharakter *trans*-ständigen Liganden nachvollziehen. Durch Donieren von Elektronendichte des Metalls in die π^* -Orbitale des CO-Liganden nimmt dessen Bindungsordnung ab. Hierdurch verringert sich die Wellenzahl der IR-Bande ($\delta(\text{CO})$). Konkurriert das CO in *trans*-Stellung mit einem anderen π -Akzeptor-Liganden, wird weniger Elektronendichte in Richtung des CO doniert, sodass in der Regel IR-Schwingungen bei höheren Wellenzahlen beobachtet werden. Für den hier untersuchten Komplex **44** werden drei IR-Banden bei 1913, 1799 und 1763 cm^{-1} detektiert. Die Schwingungen bei 1799 und 1763 cm^{-1} können somit den CO-Liganden in *trans*-Stellung zu den Pyrazol-Einheiten zugeordnet werden. Hier führt der reine Donor-Charakter der beiden Pyrazol-Ringe dazu, dass viel Elektronendichte auf die *trans*-ständigen CO-Liganden transferiert wird. Die Schwingungen liegen dabei im Bereich von $[\text{Mo}(\text{Hpz})_3(\text{CO})_3]$ (1897 cm^{-1} , 1777 cm^{-1} und 1730 cm^{-1})¹⁷⁹. Das CO-Signal in *trans*-Stellung zu dem Phosphor-Atom des Liganden ist mit 1913 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies weist auf einen höheren π -Akzeptor-Charakter verglichen mit Pyrazol hin und ist etwas schwächer als Triphenylphosphin in $[\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_3]$ (1934 cm^{-1})¹⁷⁷. Die Schwingung liegt etwa im Bereich von $[\text{Mo}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ (1915 cm^{-1}).¹⁸⁰

Die Arbeiten dieses Abschnitts wurden zum Teil durch PATRICK SWOLANA (M. Sc.) in einem Vertiefungspraktikum angefertigt. Im Anschluss an dieses Praktikum hat Herr SWOLANA seine Masterarbeit mit dem Titel „*[EN3]-Tripodliganden als Template in der Organometallchemie*“ in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER angefertigt. Dabei bauen seine Ergebnisse auf den Ergebnissen dieses Forschungspraktikums auf. Mehrere Sachverhalte dieses Abschnittes wurden dort nochmals eingehender untersucht und diskutiert.¹⁸¹

2.11 Zusammenfassung Kapitel I

Cu(I)-Halogenid-Komplexe haben in den letzten Jahren hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften großes Interesse hinsichtlich der Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLED), organischen licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (OLEEC) und in der Sensorik erweckt. Besonders Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden oder dinukleare Komplexe mit verbrückten und rigiden Strukturen erweisen sich seither als effiziente Emitter-Materialien. Es ist bekannt, dass Cu(I)-Verbindungen eine strukturelle Verzerrung bei elektronischen oder photophysikalischen Anregung erfahren. Diese Verzerrung hat über die aufzubringende Reorganisationsenergie einen negativen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Cu(I)-Verbindungen, speziell auf die Quantenausbeute Φ_{PL} und somit deren Effizienz. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden, sowie durch die Verbrückung zweier Cu(I)-Atome lassen sich strukturelle Verzerrungen des Moleküls verringern oder sogar unterbinden, was zu einer gesteigerten Effizienz führt.

Im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*⁵⁵ konnte eine neue Substanzklasse unter dem Aspekt der Emitter-Materialien für die potentielle OLED-Anwendung eingeführt werden. Die Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{R}_{\text{ypzPPH}_2})_2]_2$ (mit $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und $y = 2, 3$) zeigten Quantenausbeuten von bis zu 43%. In Kapitel 2.4 konnten durch umfassende strukturelle und quantenchemische Untersuchungen aufgezeigt werden, dass eine strukturelle Verzerrung in Form einer Abwinklung des Cu_2X_2 -Kerns die Hauptursache der Effizienzeinbußen darstellt.

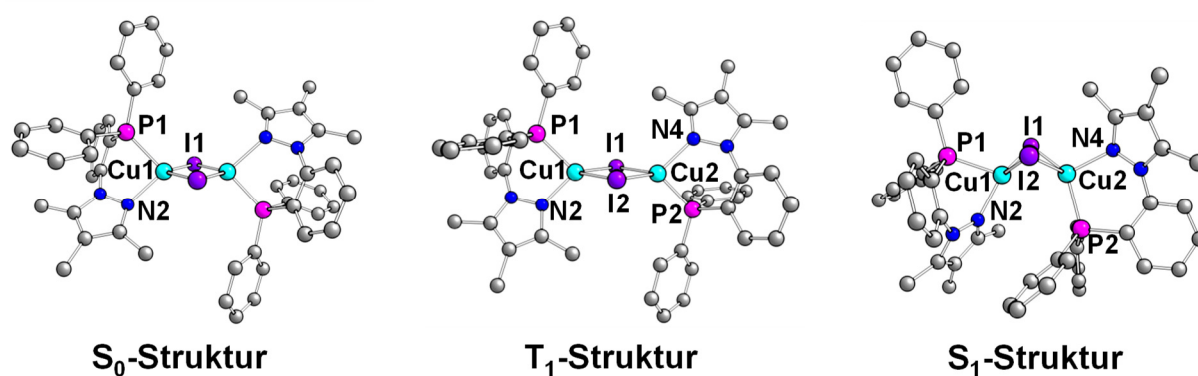
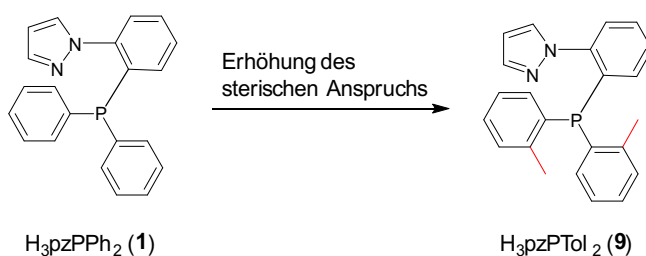


Abb. 2.11.1: Berechnete Strukturen des S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustands von **8-I**.

In Kapitel 2.5 und 2.6 wurden durch eine rationale Weiterentwicklung des Liganden-Systems, sowie eine Modifikation des dinuklearen Kerns die Quantenausbeuten des Systems signifikant gesteigert.



Schema 2.11.1: Konzept für die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Liganden **9**. Die Abkürzung H_3pzP steht für das 1-(2-(Phosphinyl)phenyl)-1*H*-pyrazol-Rückgrat.

Der Einsatz von *ortho*-Tolyl-Resten statt der Phenyl-Reste führte in Kapitel 2.5 zu einer deutlichen Erhöhung des sterischen Anspruchs der Liganden, wodurch eine Abwinklung des Cu(I)-Halogenid-Kerns minimiert werden konnte. Die Quantenausbeuten des Komplex $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]$ (**11**) stiegen hierdurch auf 69% an.

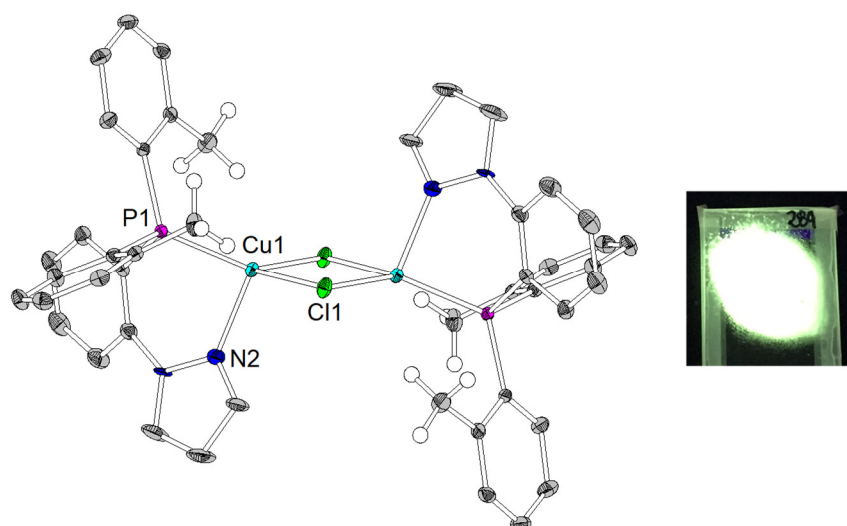


Abb 2.11.2: Molekülstruktur von **11** mit Bild der Lumineszenz im Pulver.

In Kapitel 2.6 führte die Substitution der Halogenid-Brückenatome durch Phenylthiolat- oder Phenylselenolat-Gruppen zu einer Erhöhung der Rigidität des Cu_2X_2 -Kerngerüsts. In Kombination mit den Liganden **1**, **2**, und **3** konnte die Verzerrung der Cu(I)-Phenylchalogenolat-Komplexe $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]$ (**14**), $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]$ (**15**) und $[\text{Cu}(\text{SePh})(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]$ (**16**) beinahe vollständig unterbunden werden. Dies führte für den Komplex $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (**13**) zu einer Quantenausbeutensteigerung auf 78%. Gleichzeitig stellen die Komplexe **13-16** eine völlig neue Substanzklasse hinsichtlich einer Anwendung in OLEDs dar.

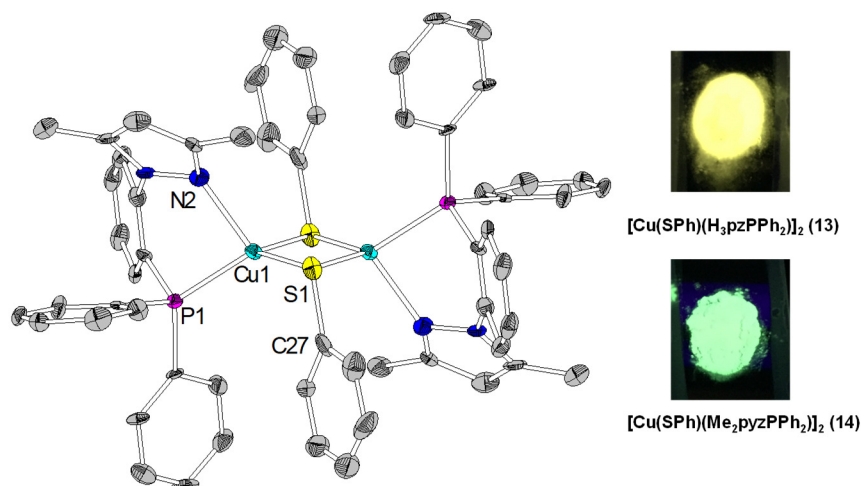


Abb. 2.11.3: Molekülstruktur von 14 und Bilder der Lumineszenzen von 13 und 14.

In Kapitel 2.7 erfolgte eine Untersuchung der von den dimeren Cu(I)-Halogenid-Komplexen abgeleiteten mononuklearen Komplexe. Neben einer breiten Variation von Verbindungen konnte gezeigt werden, dass durch die sorgsame Auswahl von Liganden auch hier eine durch Unterdrückung der Verzerrung des Moleküls im angeregten Zustand optimierte Quantenausbeute von bis zu 54% erreicht werden kann.

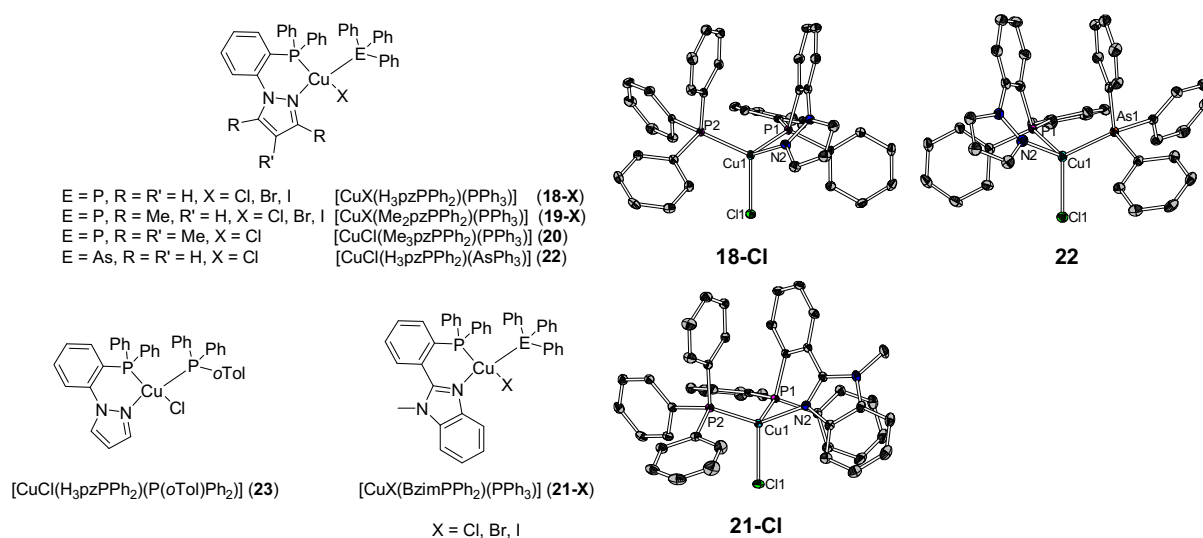


Abb. 2.11.4: Strukturformel von 18-X, 19-X, 20, 21-X, 22 und 23 sowie Molekülstrukturen von 18-Cl, 21-Cl und 22.

Darüber hinaus konnte neben dem bereits bekannten Liganden-System aus Kapitel 2.4 mit dem Liganden BzimPPh₂ (17) ein neuer Ligand eingeführt werden. Die Komplexe des Typs [CuX(BzimPPh₂)] (21-X, mit X = Cl, Br, I) zeigen Quantenausbeuten von bis zu 54%.

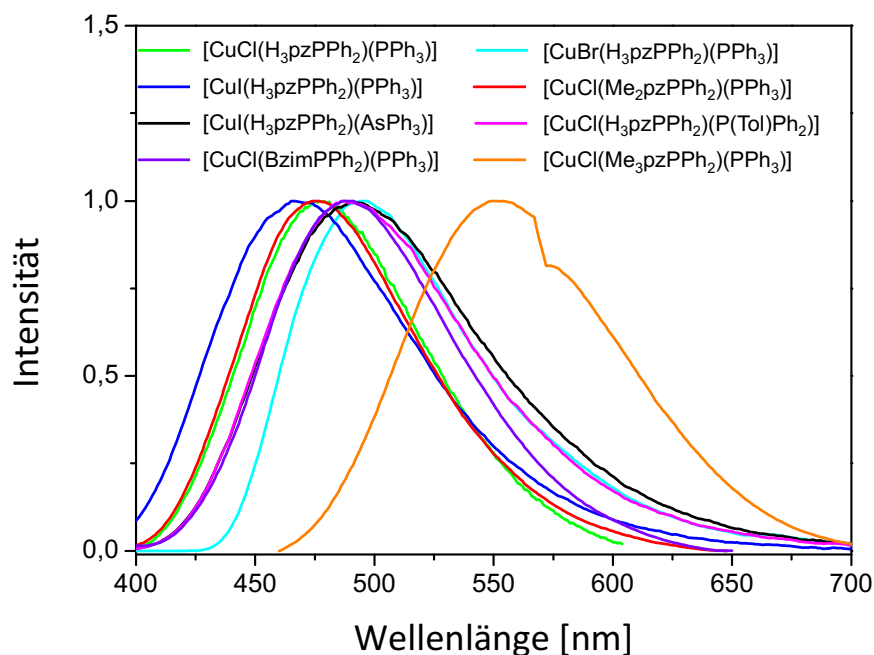
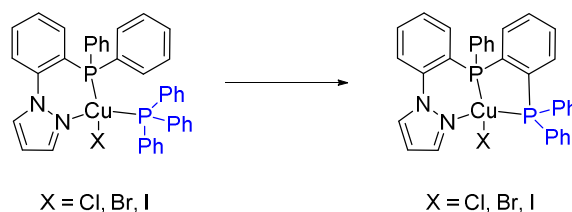


Abb. 2.11.5: Pulver-Emissionsspektren von **18-X**, **19-Cl**, **20-Cl**, **21-Cl**, **21-I**, **22** und **23**.

Durch photophysikalische Untersuchungen konnten darüber hinaus mehrere Hinweise auf eine Lumineszenz in Form von thermisch-aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) gefunden werden. Diese äußerten sich z.B. bei **18-Cl** und **22** durch eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums, sowie zunehmende Lebensdauern der angeregten Zustände und abnehmende radiative Raten bei 77 K.

Anhand der in Kapitel 2.7 erarbeiteten Erkenntnisse konnte in Kapitel 2.8 durch konsequente Weiterentwicklung ein tridentates Liganden-System des Typs $H_3pzdpbz$ (**26**) entworfen und dargestellt werden.



Schema 2.11.2: Konzept zur weiteren Rigiditäts-Erhöhung der mononuklearen Cu(I)-Halogenid-Komplexe.

Die Cu(I)-Halogenid-Komplexe $[CuCl(H_3pzdpbz)]$ (**27-Cl**) und $[CuI(H_3pzdpbz)]$ (**27-I**) zeigen aufgrund des rigiden Gerüsts eine deutlich gesteigerte Quantenausbeute (bis zu 63%) im Vergleich zu den mononuklearen Komplexen aus Kapitel 2.7, von denen sie abgeleitet sind. Die Emissionen liegen mit $\lambda_{max} = 517$, und 554 nm im grünen bis gelben Bereich.

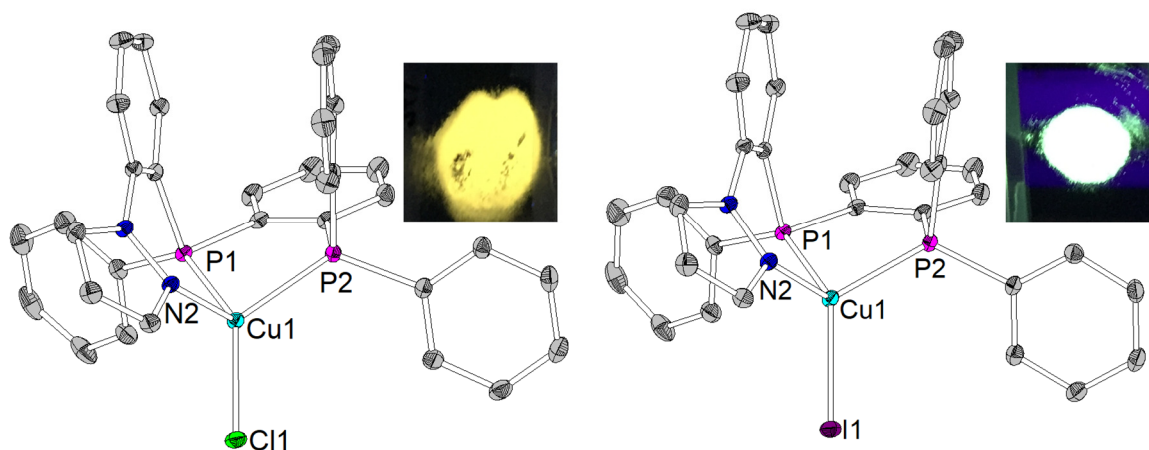


Abb. 2.11.6: Molekülstrukturen von **27-Cl** (links) und **27-I** (rechts) mit Bildern der jeweiligen Lumineszenz im Pulver.

Eine Substitution der Phenyl-Gruppen durch *ortho*-Tolyl-Gruppen führte in Kapitel 2.9 zu einer weiteren Erhöhung des sterischen Anspruchs des Liganden Me₂pzdtpbz (**30**), sowie der Rigidität der erhaltenen Cu(I)- (**31-X**, **32**) und Ag(I)-Komplexe (**33**).

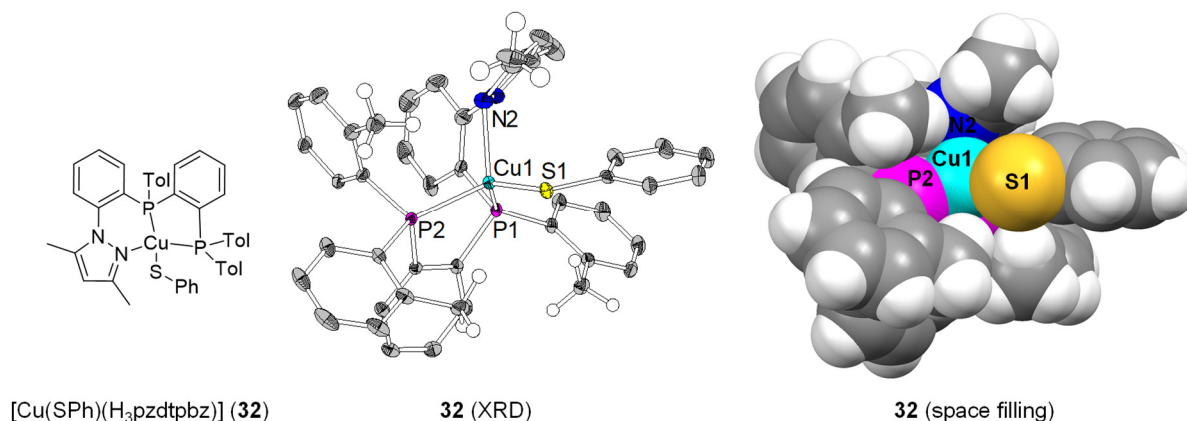


Abb. 2.11.7: Molekülstruktur von **32** in der *Ortep*- und *space filling*-Darstellung.

Daraus resultierend wurde eine Gruppe von hocheffizienten Emitter-Materialien erhalten. Durch eingehende photophysikalische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Substanzklasse um TADF-Emitter handelt. Hierfür wurde für Verbindung **32** exemplarisch die Lebensdauer des angeregten Zustands in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Der Cu(I)-Phenylthiolat-Komplex **32** besitzt mit einer Quantenausbeute $\Phi_{\text{PL}} = 89\%$ und einer Energiedifferenz zwischen dem angeregten Singulett- und Triplett-Niveau von $\Delta E(S_1-T_1) = 600 \text{ cm}^{-1}$ sowie einer Lebensdauer von $\tau(300 \text{ K}) = 5 \mu\text{s}$ optimale Eigenschaften für die Anwendung in OLEDs. Die Quantenausbeuten der Cu(I)- und Ag(I)-Halogenid-Komplexe sind mit 60% (**31-Cl**) bis 83% (**31-I**) hoch und in einem Bereich, der interessant ist für die Anwendung in OLEDs.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Cu(I)-Halogenid-Komplexe mit den Liganden **26** und **30** stabil genug sind, um durch Sublimation aufgereinigt oder verarbeitet zu werden.

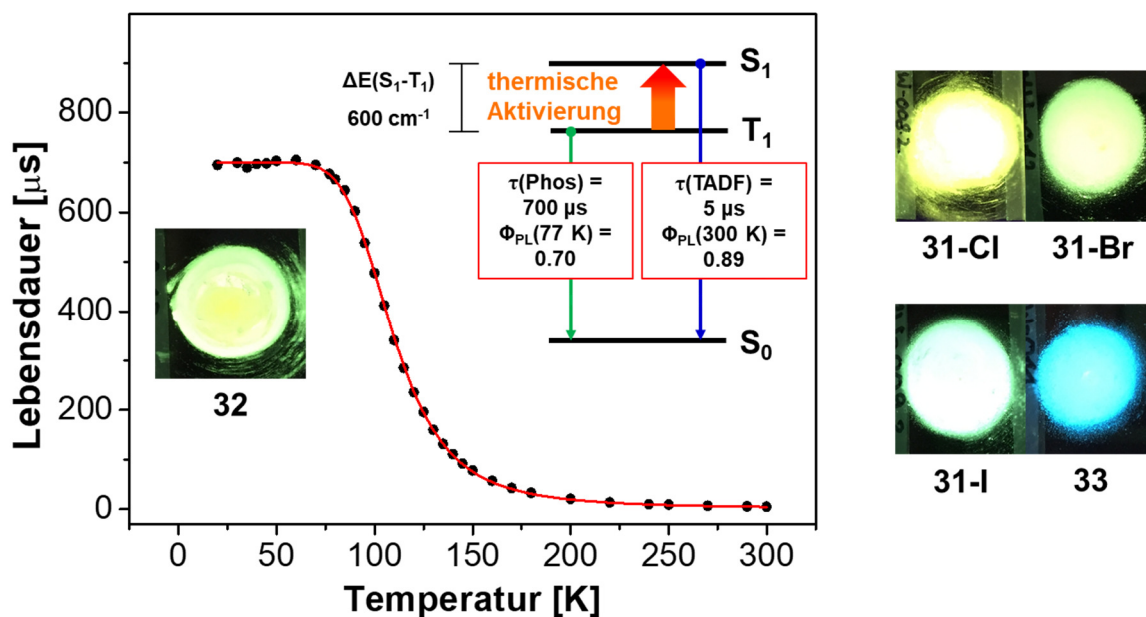


Abb. 2.11.8: Temperaturabhängige Auftragung der Emissions-Lebensdauer mit photophysikalischen Kenndaten von **32** sowie Bilder der Pulver-Emissionen von **31-X**, **32** und **33**.

In Kapitel 2.10 wurden einige neue Liganden vorgeschlagen, welche sich aus der Kombination von 1-Phenylpyrazol und Phosphanen ergeben. Von den drei konzipierten Liganden H_3dpzpp , H_3tpzP (**34**) und H_3dpzpbz , wurden speziell für Ligand **34** erste Untersuchungen zur Komplexchemie durchgeführt.

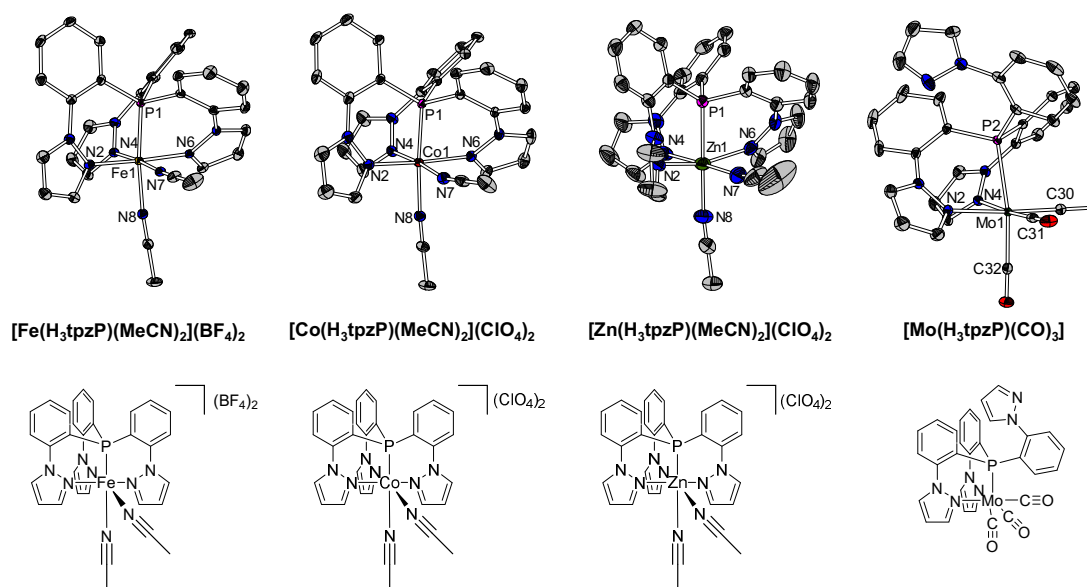


Abb. 2.11.9: Molekülstrukturen der Komplexe **40** (links), **41** (links mitte), **43** (rechts mitte) und **44** (rechts).

Hinsichtlich einer Anwendung in den Bereichen Stickstoff-, Sauerstoff- oder Cyanid-Aktivierung sowie Hydrogenierung von Kohlenstoffdioxid und Dehydrogenierung von Ameisensäure wurden Mo(0)-, Mn(II)-, Fe(II)-, Co(II)-, Cu(I)- und Cu(II)-, sowie Zn(II)-Komplexe hergestellt. Aufgrund der reichhaltigen Strukturchemie und facettenreichen Koordinationschemie wurde das Thema ausgegliedert und durch PATRICK SWOLANA in einer eigenständigen Masterarbeit und darüber hinaus weiter untersucht.¹⁸¹

2.12 Literaturverzeichnis

- (1) Tsuboyama, A.; Kuge, K.; Furugori, M.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (6), 1992–2001.
- (2) Leitl, M. J.; Kuchle, F.-R.; Mayer, H. A.; Wesemann, L.; Yersin, H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (46), 11823–11836.
- (3) Volz, D.; Hirschbiel, A. F.; Zink, D. M.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Bräse, S.; Barner-Kowollik, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (8), 1457.
- (4) Wallesch, M.; Volz, D.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *SPIE Organic Photonics + Electronics*, **2014**, p 918309.
- (5) Zink, D. M.; Bachle, M.; Baumann, T.; Nieger, M.; Kuhn, M.; Wang, C.; Kloppe, W.; Monkowius, U.; Hofbeck, T.; Yersin, H.; Bräse, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2292–2305.
- (6) Yersin, H.; Leitl, M. J.; Czerwieniec, R. *SPIE Organic Photonics + Electronics* **2014**, p 91830N.
- (7) Zink, D. M.; Grab, T.; Baumann, T.; Nieger, M.; Barnes, E. C.; Kloppe, W.; Bräse, S. *Organometallics* **2011**, *30* (12), 3275–3283.
- (8) Kang, L.; Chen, J.; Teng, T.; Chen, X.-L.; Yu, R.; Lu, C.-Z. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (25), 11649–11659.
- (9) Manbeck, G. F.; Brennessel, W. W.; Evans, C. M.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (6), 2834–2843.
- (10) Volz, D.; Nieger, M.; Friedrichs, J.; Baumann, T.; Bräse, S. *Langmuir* **2013**, *29* (9), 3034–3044.
- (11) Zhang, X.; Song, L.; Hong, M.; Shi, H.; Xu, K.; Lin, Q.; Zhao, Y.; Tian, Y.; Sun, J.; Shu, K.; Chai, W. *Polyhedron* **2014**, *81*, 687–694.
- (12) Liu, Z.; Djurovich, P. I.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (1), 230–236.
- (13) Fu, W.-F.; Gan, X.; Che, C.-M.; Cao, Q.-Y.; Zhou, Z.-Y.; Zhu, N. N.-Y. *Chemistry* **2004**, *10* (9), 2228–2236.
- (14) Chen, X.-L.; Yu, R.; Wu, X.-Y.; Liang, D.; Jia, J.-H.; Lu, C.-Z. *Chem. Commun. (Camb)* **2016**, *52* (37), 6288–6291.
- (15) Felder, D.; Nierengarten, J.-F.; Barigelletti, F.; Ventura, B.; Armaroli, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (26), 6291–6299.
- (16) Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30* (2), 113–124.
- (17) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J.-F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (10), 1313–1316.

- (18) Scaltrito, D. V.; Thompson, D. W.; O'Callaghan, J. A.; Meyer, G. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208* (1), 243–266.
- (19) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N.: The d10 avenue. *Chem. Commun.* **2008**, No. 19, 2185.
- (20) Siddique, Z. A.; Yamamoto, Y.; Ohno, T.; Nozaki, K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (20), 6366–6378.
- (21) Robertazzi, A.; Magistrato, A.; Hoog, P. de; Carloni, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (15), 5873–5881.
- (22) Czerwieniec, R.; Kowalski, K.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (27), 9826.
- (23) Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Séguy, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, No. 29, 3077–3079.
- (24) Venkateswaran, R.; Balakrishna, M. S.; Mobin, S. M.; Tuononen, H. M.: Synthesis, Reactivity, and Theoretical Calculations. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (16), 6535–6541.
- (25) Kuang, S.-M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (12), 3313–3322.
- (26) Czerwieniec, R.; Yu, J.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8293–8301.
- (27) Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Hupfer, A. *SPIE Photonics Europe*, **2012**; p 843508.
- (28) Czerwieniec, R.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4322–4327.
- (29) Gneuß, T.; Leitl, M. J.; Finger, L. H.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (46), 20045–20055.
- (30) Gneuß, T.; Leitl, M. J.; Finger, L. H.; Rau, N.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8506–8520.
- (31) Deaton, J. C.; Switalski, S. C.; Kondakov, D. Y.; Young, R. H.; Pawlik, T. D.; Giesen, D. J.; Harkins, S. B.; Miller, A. J. M.; Mickenberg, S. F.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (27), 9499–9508.
- (32) Kim, Y.-E.; Kim, J.; Park, J. W.; Park, K.; Lee, Y. *Chem. Commun. (Camb)* **2017**, *53* (19), 2858–2861.
- (33) Dau, T. M.; Asamoah, B. D.; Belyaev, A.; Chakkaradhari, G.; Hirva, P.; Jänis, J.; Grachova, E. V.; Tunik, S. P.; Koshevoy, I. O. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (36), 14160–14173.
- (34) Volz, D.; Zink, D. M.; Bocksrocker, T.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Lemmer, U.; Bräse, S. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (17), 3414–3426.
- (35) Osawa, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1801.
- (36) Volz, D. Copper complex light-emitting layers formed in situ and their production and use. WO 2015-EP70344, Sep 7, **2015**.

- (37) Chen, K.; Shearer, J.; Catalano, V. J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (13), 6245–6256.
- (38) Volz, D.; Nieger, M.; Friedrichs, J.; Baumann, T.; Bräse, S. *Langmuir* **2013**, *29* (9), 3034–3044.
- (39) Czerwieniec, R.; Yersin, H.; Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F. *Chemphyschem* **2017**.
- (40) Atkins, P. W. *Quanta: A handbook of concepts*, 2. ed.; Univ. Press: Oxford, **1991**.
- (41) Gleiter, R. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **1976**, *80* (5), 466.
- (42) Volz, D.; Hirschbiel, A. F.; Zink, D. M.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Bräse, S.; Barner-Kowollik, C. J. *Mater. Chem. C* **2014**, *2* (8), 1457.
- (43) Yersin, H.; Leidl, M. J.; Czerwieniec, R. *SPIE Organic Photonics + Electronics* **2014**, p 91830N.
- (44) Kang, L.; Chen, J.; Teng, T.; Chen, X.-L.; Yu, R.; Lu, C.-Z. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (25), 11649–11659.
- (45) Czerwieniec, R.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4322–4327.
- (46) Leidl, M. J.; Kuchle, F.-R.; Mayer, H. A.; Wesemann, L.; Yersin, H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (46), 11823–11836.
- (47) Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Hupfer, A. *SPIE Photonics Europe* **2012**, p 843508.
- (48) Che, C.-M.; Mao, Z.; Miskowski, V. M.; Tse, M.-C.; Chan, C.-K.; Cheung, K.-K.; Phillips, D. L.; Leung, K.-H. *Angew. Chem.* **2000**, *112* (22), 4250–4254.
- (49) Tsuboyama, A.; Kuge, K.; Furugori, M.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (6), 1992–2001.
- (50) Wallesch, M.; Volz, D.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *SPIE Organic Photonics + Electronics*; **2014**; p 918309.
- (51) Linfoot, C. L.; Leidl, M. J.; Richardson, P.; Rausch, A. F.; Chepelin, O.; White, F. J.; Yersin, H.; Robertson, N. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 10854–10861.
- (52) Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Yashima, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8369–8378.
- (53) Hashimoto, M.; Igawa, S.; Yashima, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10348–10351.
- (54) Mukherjee, A.; Subramanyam, U.; Puranik, V. G.; Mohandas, T. P.; Sarkar, A.: Synthesis, Structure, and Reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (7), 1254–1263.
- (55) Nicholas Rau, *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Master Thesis, Philipps-Universität, Marburg, **2014**.
- (56) A.F. Holleman; E. Wiberg; N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, **2007**.

- (57) Zink, D. M.; Grab, T.; Baumann, T.; Nieger, M.; Barnes, E. C.; Kloppe, W.; Bräse, S. *Organometallics* **2011**, *30* (12), 3275–3283.
- (58) Soloveichik, G. L.; Eisenstein, O.; Poulton, J. T.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (15), 3306–3312.
- (59) Perdew; Burke; Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (60) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571–2577.
- (61) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.
- (62) Schweizer, S.; Becht, J.-M.; Le Drian, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349* (7), 1150–1158.
- (63) Marxer, A.; Siegrist, M. *HCA* **1974**, *57* (7), 1988–2000.
- (64) Cristau, H.-J.; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; Taillefer, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (4), 695–709.
- (65) Chen, L. X.; Shaw, G. B.; Novozhilova, I.; Liu, T.; Jennings, G.; Attenkofer, K.; Meyer, G. J.; Coppens, P. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (23), 7022–7034.
- (66) Cameron, T. S.; Dahlen, B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, No. 15, 1737–1751.
- (67) Timo Gneuß, *Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden - Emitter für den roten bis blauen Farbbereich* Dissertation, Philipps-Universität, Marburg, **2015**.
- (68) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern physical organic chemistry*; University Science Books: Mill Valley, California, **2006**.
- (69) Sundararajan, K.; Viswanathan, K. S.; Kulkarni, A. D.; Gadre, S. R. *J. Mol. Struct.* **2002**, *613* (1-3), 209–222.
- (70) Kumpf, R.; Dougherty, D. *Science* **1993**, *261* (5129), 1708–1710.
- (71) Leitzl, M. J. *Photophysical Characterizations of OLED Relevant Cu(I) Complexes Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)*, Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, **2015**.
- (72) Hofbeck, T.; Monkowius, U.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 399–404.
- (73) Zink, D. M.; Bachle, M.; Baumann, T.; Nieger, M.; Kuhn, M.; Wang, C.; Kloppe, W.; Monkowius, U.; Hofbeck, T.; Yersin, H.; Bräse, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2292–2305.
- (74) Daniel Volz *Zweikernige Kupfer(I)-Komplexe als OLED-Leuchtstoffe: Synthese Eigenschaften und neue Konzepte. Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2014**.
- (75) Kluge, O.; Biedermann, R.; Holldorf, J.; Krautscheid, H. *Chemistry* **2014**, *20* (5), 1318–1331.
- (76) Kluge, O.; Friedrich, D.; Wagner, G.; Krautscheid, H. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (28), 8635–8642.
- (77) Kluge, O.; Grummt, K.; Biedermann, R.; Krautscheid, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (11), 4742–4752.

- (78) Kluge, O.; Krautscheid, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (12), 6655–6666.
- (79) Kluge, O.; Plante, I. J.-L.; Diab, M.; Volokh, M.; Teitelboim, A.; Mokari, T. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (18), 4657–4662.
- (80) Reichie, W. T. *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 325–332.
- (81) Dance, I. G.; Guernsey, P. J.; Rae, A. D.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (20), 2883–2887.
- (82) Howell, J. A. *Polyhedron* **2006**, *25* (15), 2993–3005.
- (83) Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Yashima, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8369–8378.
- (84) Hu, B.; Su, C.-Y.; Fenske, D.; Fuhr, O. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *419*, 118–123.
- (85) Langer, R.; Yadav, M.; Weinert, B.; Fenske, D.; Fuhr, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *21*, 3623–3631.
- (86) Knotter, D. M.; Blasse, G.; Van Vliet, Jacques P. M.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (11), 2196–2201.
- (87) Prakash, H.; Schrauzer, G. N. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1981**, *17* (7-8), 219–227.
- (88) Anglin, J. H.; Batten, W. H.; Raz, A. I.; Sayre, R. M. *Photochem. Photobiol.* **1971**, *13* (3), 279–281.
- (89) Bowmaker, G. A.; Tan, L. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32* (7), 1443.
- (90) Najafabadi, B. K.; Corrigan, J. F. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (5), 2104–2111.
- (91) Schneider, S.; Dzudza, A.; Raudaschl-Sieber, G.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (11), 2768–2779.
- (92) Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Hupfer, A. *SPIE Photonics Europe*, **2012**; p 843508.
- (93) Ohara, H.; Kobayashi, A.; Kato, M. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (46), 17317–17323.
- (94) Ohara, H.; Kobayashi, A.; Kato, M. *C. R. Chim.* **2015**, *18* (7), 766–775.
- (95) Huang, C.-H.; Wen, M.; Wang, C.-Y.; Lu, Y.-F.; Huang, X.-H.; Li, H.-H.; Wu, S.-T.; Zhuang, N.-F.; Hu, X.-L. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (5), 1413–1419.
- (96) Khan, R. A.; Dielmann, F.; Liu, X.; Hahn, F. E.; Al-Farhan, K.; Alsalme, A.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2016**, *111*, 173–178.
- (97) Ohara, H.; Kobayashi, A.; Kato, M. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (8), 1324–1326.
- (98) Zeng, C.; Wang, N.; Peng, T.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (3), 1616–1625.
- (99) Bublitz, G. U.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (16), 3988–3992.
- (100) Song, B.; Knauber, T.; Gooßen, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (10), 2954–2958.
- (101) Chung, K.; So, C.; Wong, S.; Luk, C.; Zhou, Z.; Lau, C.; Kwong, F. *Synlett* **2012**, *23* (08), 1181–1186.

- (102) Chung, K. H.; So, C. M.; Wong, S. M.; Luk, C. H.; Zhou, Z.; Lau, C. P.; Kwong, F. Y. *Chem. Commun. (Camb)* **2012**, 48 (14), 1967–1969.
- (103) Hackenberger, D.; Song, B.; Grünberg, M. F.; Farsadpour, S.; Menges, F.; Kelm, H.; Groß, C.; Wolff, T.; Niedner-Schatteburg, G.; Thiel, W. R.; Gooßen, L. J. *ChemCatChem* **2015**, 7 (21), 3579–3588.
- (104) Hanna, J. V.; Boyd, S. E.; Healy, P. C.; Bowmaker, G. A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2005**, No. 15, 2547–2556.
- (105) Kern, T.; Knör, G.; Zabel, M.; Monkowius, U. *Acta Cryst. E* **2007**, 64 (Pt 1), m99.
- (106) Hadjikakou, S. K.; Aslanidis, P.; Karagiannidis, P.; Aubry, A.; Skoulika, S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 193 (2), 129–135.
- (107) Alyea, E. C.; Ferguson, G.; Malito, J.; Ruhl, B. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (23), 3719–3720.
- (108) Bayler, A.; Bowmaker, G. A.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (20), 5959–5960.
- (109) Espinoza, S.; Arce, P.; San-Martín, E.; Lemus, L.; Costamagna, J.; Farías, L.; Rossi, M.; Caruso, F.; Guerrero, J. *Polyhedron* **2015**, 85, 405–411.
- (110) Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Diyabalanage, H. V. K.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (26), 8612–8614.
- (111) McGlynn, S. P.; Azumi, T.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1964**, 40 (2), 507–515.
- (112) Volz, D.; Chen, Y.; Wallesch, M.; Liu, R.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Friedrichs, J.; Flügge, H.; Steininger, R.; Göttlicher, J.; Heske, C.; Weinhardt, L.; Bräse, S.; So, F.; Baumann, T. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (15), 2538–2543.
- (113) Hashimoto, M.; Igawa, S.; Yashima, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (27), 10348–10351.
- (114) Kobayashi, N.; Higashimura, H.; Kaikoh, T. Preparation of bis(o-diphenylphosphinophenyl)phenylphosphine-copper complexes for organic electroluminescent devices. WO 2012144530, Apr 22, **2011**.
- (115) Zhang, J.; Duan, C.; Han, C.; Yang, H.; Wei, Y.; Xu, H. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (28), 5975–5979.
- (116) Groot, J. H. de; Dillingham, K.; Deuring, H.; Haitjema, H. J.; van Beijma, F. J.; Hodd, K.; Norrby, S. *Biomacromolecules* **2001**, 2 (4), 1271–1278.
- (117) Adam, M. S. S.; Mohamad, A. D. M.; El-Hady, O. M. *Monatsh. Chem.* **2014**, 145 (3), 435–445.
- (118) Dyer, P. W.; Fawcett, J.; Hanton, M. J.; Kemmitt, R. D. W.; Padda, R.; Singh, N. *Dalton Trans.* **2003**, No. 1, 104–113.
- (119) Grim, S. O.; Yankowsky, A. W. *J. Org. Chem.* **1977**, 42 (7), 1236–1239.
- (120) Kyba, E. P.; Kerby, M. C.; Rines, S. P. *Organometallics* **1986**, 5 (6), 1189–1194.

- (121) Hudson, H. R.; Kow, A.; Roberts, J. C. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **2006**, *19* (3), 375–378.
- (122) Berners-Price, S. J.; Johnson, R. K.; Mirabelli, C. K.; Faucette, L. F.; McCabe, F. L.; Sadler, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (20), 3383–3387.
- (123) Barton, L.; Rush, P. K. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (21), 3413–3420.
- (124) Müller, U. *Anorganische Strukturchemie*, 5., überarbeitete und erweiterte Auflage; Teubner Studienbücher Chemie; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden: Wiesbaden, **2006**.
- (125) Kalsani, V.; Schmittel, M.; Listorti, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (5), 2061–2067.
- (126) McMillin, D. R.; McNett, K. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (3), 1201–1220.
- (127) Iwamura, M.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (3), 782–791.
- (128) Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (17), 4292–4293.
- (129) Jahn, H. A.; Teller, E. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1937**, *161* (905), 220–235.
- (130) Osawa, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1801.
- (131) Kruglik, S. G.; Galievsky, V. A.; Chirvony, V. S.; Apanasevich, P. A.; Ermolenkov, V. V.; Orlovich, V. A.; Chinsky, L.; Turpin, P.-Y. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (15), 5732–5741.
- (132) Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R.; Kirmaier, C.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (19), 3167–3170.
- (133) Reisinger, C. M.; Nowack, R. J.; Volkmer, D.; Rieger, B. *Dalton Trans.* **2007**, No. 2, 272–278.
- (134) van der Knaap, T.; Klebach, T.; Visser, F.; Bickelhaupt, F.; Ros, P.; Baerends, E. J.; Stam, C. H.; Konijn, M. *Tetrahedron* **1984**, *40* (4), 765–776.
- (135) Mukherjee, A.: Applications in Suzuki coupling and amination reactions. *Arkivoc* **2003**, *2003* (9), 87.
- (136) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
- (137) Joshaghani, M.; Faramarzi, E.; Rafiee, E.; Daryanavard, M.; Xiao, J.; Baillie, C. J. *Mol. Catal. A* **2007**, *273* (1-2), 310–315.
- (138) Matsumoto, K.; Shindo, T.; Mukasa, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (3), 805–814.
- (139) Kaeser, A.; Moudam, O.; Accorsi, G.; Séguy, I.; Navarro, J.; Belbakra, A.; Duhayon, C.; Armaroli, N.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (8), 1345–1355.
- (140) Balakrishna, M. S.; Venkateswaran, R.; Mobin, S. M. *Polyhedron* **2008**, *27* (3), 899–904.

- (141) Effendy; Gioia Lobbia, G.; Marchetti, F.; Pellei, M.; Pettinari, C.; Pettinari, R.; Santini, C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357 (14), 4247–4256.
- (142) Mascal, M.; Kerdelhué, J.-L.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.: From Metal Tweezers to Metal Sandwiches. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (13-14), 1968–1971.
- (143) Mascal, M.; Kerdelhué, J.-L.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Mortimer, R. J.; Teat, S. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000 (3), 485–490.
- (144) Reger, D. L.; Semeniuc, R. F.; Little, C. A.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (19), 7758–7769.
- (145) Czerwieniec, R.; Kowalski, K.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (27), 9826.
- (146) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Aronson, J. W.; Haiges, R.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. *Organometallics* **2012**, 31 (22), 7983–7993.
- (147) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (36), 6696.
- (148) Leidl, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (45), 16032–16038.
- (149) Hofbeck, T.; Monkowius, U.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (1), 399–404.
- (150) Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH: Hoboken, 2008.
- (151) Azumi, T.; O'Donnell, C. M.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45 (8), 2735–2742.
- (152) Blasse, G.; McMillin, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 70 (1), 1–3.
- (153) Leidl, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (45), 16032–16038.
- (154) Hofbeck, T.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (20), 9290–9299.
- (155) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21-22), 2622–2652.
- (156) Czerwieniec, R.; Leidl, M. J.; Homeier, H. H.; Yersin, H. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 325, 2–28.
- (157) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R. Organometallic Emitters for OLEDs: Triplet Harvesting, Singlet Harvesting, Case Structures, and Trends. In *Physics of organic semiconductors*, 2. compl. new revised ed., Brütting, W., Adachi, C., Eds.; Wiley-VCH; Wiley: Weinheim, Hoboken, NJ, **2012**; pp 371–424.
- (158) Schenk, S.; Kirchner, B.; Reiher, M. *Chemistry* **2009**, 15 (20), 5073–5082.
- (159) Schenk, S.; Le Guennic, B.; Kirchner, B.; Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (9), 3634–3650.
- (160) Reiher, M.; Le Guennic, B.; Kirchner, B. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (26), 9640–9642.
- (161) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. *Nature* **2013**, 501 (7465), 84–87.
- (162) Broda, H.; Tuzek, F. *Angew. Chem.* **2014**, 126 (3), 644–646.

- (163) Rittle, J.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55* (40), 12262–12265.
- (164) Würtele, C.; Gaoutchenova, E.; Harms, K.; Holthausen, M. C.; Sundermeyer, J.; Schindler, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45* (23), 3867–3869.
- (165) Würtele, C.; Sander, O.; Lutz, V.; Waitz, T.; Tuczek, F.; Schindler, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7544–7545.
- (166) Federsel, C.; Boddien, A.; Jackstell, R.; Jennerjahn, R.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49* (50), 9777–9780.
- (167) Field, L. D.; Li, H. L.; Messerle, B. A.; Smernik, R. J.; Turner, P. *Dalton Trans.* **2004**, No. 9, 1418–1423.
- (168) Montandon-Clerc, M.; Dalebrook, A. F.; Laurenczy, G. *J. Catal.* **2016**, *343*, 62–67.
- (169) Cairns, S. M.; McEwen, W. E. *Heteroat. Chem.* **1990**, *1* (1), 9–19.
- (170) Tyeklar, Z.; Jacobson, R. R.; Wei, N.; Murthy, N. N.; Zubietta, J.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (7), 2677–2689.
- (171) Schatz, M.; Raab, V.; Foxon, S. P.; Brehm, G.; Schneider, S.; Reiher, M.; Holthausen, M. C.; Sundermeyer, J.; Schindler, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43* (33), 4360–4363.
- (172) Nanthakumar, A.; Fox, S.; Karlin, K. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 261 (4), 499–501.
- (173) Yamaguchi, S.; Wada, A.; Nagatomo, S.; Kitagawa, T.; Jitsukawa, K.; Masuda, H. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (12), 1556–1557.
- (174) Leschke, M.; Melter, M.; Walfort, B.; Driess, A.; Huttner, G.; Lang, H. *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630* (12), 2022–2030.
- (175) Over, D.; La Lande, A. de; Zeng, X.; Parisel, O.; Reinaud, O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (10), 4317–4330.
- (176) Mann, K. L. V.; Psillakis, E.; Jeffery, J. C.; Rees, L. H.; Harden, N. M.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D.; Gatteschi, D.; Totti, F.; Mabbs, Frank E.; McInnes, E. J. L.; Riedi, P. C.; Smith, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, No. 3, 339–348.
- (177) Paredes, P.; Arroyo, M.; Miguel, D.; Villafañe, F. J. *Organometall. Chem.* **2003**, *667* (1-2), 120–125.
- (178) Cotton, F. A.; Darensbourg, D. J.; Klein, S.; Kolthammer, B. W. S. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (1), 294–299.
- (179) Ardizzoia, G.; Brenna, S.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Masciocchi, N. *J. Organometall. Chem.* **2002**, *649* (2), 173–180.
- (180) Wittmann, H. *Chelatbildner mit superbasischen Donorfunktionen: Synthese und Ligandeneigenschaften von Oligoguanidinen und Oligoiminophosphorsäuretriamiden* Dissertation, Philipps-Universität, Marburg, **1999**.

(181) Swolana, P. *[EN3]-Tripodliganden als Template in der Organometallchemie*; Masterarbeit, Philipps-Universität, Marburg, **2017**.

3

KAPITEL II: CU(I)-KOMPLEXE MIT TRIPOD-LIGANDEN: EMITTER MIT EFFIZIENTER KOMBINierter EMISSION FÜR DIE OLED-ANWENDUNG

3.1 Inhaltsverzeichnis

3	KAPITEL II: CU(I)-KOMPLEXE MIT TRIPOD-LIGANDEN: EMITTER MIT EFFIZIENTER KOMBINierter EMISSION FÜR DIE OLED-ANWENDUNG	193
3.1	Inhaltsverzeichnis	193
3.2	Motivation und Zielsetzung	195
3.3	Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym, tpyo und tpyas mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Triarylphosphin- und Triarylarsin-Liganden...	203
3.3.1	Synthese der Tripod-Liganden.....	203
3.3.2	Synthese der monodentaten Liganden.....	206
3.3.3	Cu(I)-Komplexe mit dem tpym-Liganden	209
3.3.3.1	Synthese und Charakterisierung.....	209
3.3.3.2	Quantenchemische Rechnungen	215
3.3.3.3	Photophysikalische Messungen.....	220
3.3.4	Cu(I)-Komplexe mit dem tpyo-Liganden	233
3.3.4.1	Synthese und Charakterisierung.....	233
3.3.4.2	Quantenchemische Rechnungen	236
3.3.4.3	Photophysikalische Messungen.....	238
3.3.5	Cu(I)-Komplexe mit arsenhaltigen Liganden	245
3.3.5.1	Synthese und Charakterisierung.....	245
3.3.5.2	Photophysikalische Messung.....	249

3.4	Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym und tpyo mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Trialkylphosphin-Liganden	251
3.4.1	Synthese der Komplexe.....	251
3.4.2	Quantenchemische Rechnungen	256
3.4.3	Photophysikalische Messungen.....	260
3.5	Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym und tpyo mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Tris(dialkylamino)phosphin-Liganden.....	263
3.5.1	Synthese der Komplexe.....	263
3.5.2	Photophysikalische Messungen.....	267
3.6	Zusammenfassung von Kapitel II.....	269
3.7	Ausblick	281
3.8	Literaturverzeichnis	285

3

KAPITEL II: CU(I)-KOMPLEXE MIT TRIPOD-LIGANDEN: EMITTER MIT EFFIZIENTER KOMBINIERTER EMISSION FÜR DIE OLED-ANWENDUNG

3.2 Motivation und Zielsetzung

Neben den in Kapitel I eingehend beschriebenen und untersuchten Cu(I)-Halogenid-Komplexen, stellen kationischen Cu(I)-Komplexe die zweite Verbindungsklasse dar, welche unter dem Aspekt der photophysikalischen Anwendung ausgiebig untersucht wurde. Besonders intensiv wurden kationische Cu(I)-Komplexe mit zwei bidentaten Chelatliganden untersucht, die das Cu(I)-Zentrum verzerrt-tetraedrisch umgeben. Hierbei tauchen Cu(I)-Komplexe mit zwei bidentaten Bisimin-Liganden (N∩N)¹⁻⁹, mit zwei bidentaten Bisphosphinen (P∩P)¹⁰⁻¹⁴ oder je einem bidentaten Bisimin und Bisphosphin^{4,10,15-31} in der Literatur am häufigsten auf. Jedoch weisen kationische Cu(I)-Komplexe mit zwei N∩N- oder zwei P∩P-Liganden bis auf wenige Ausnahmen nur geringe Quantenausbeuten auf.⁵

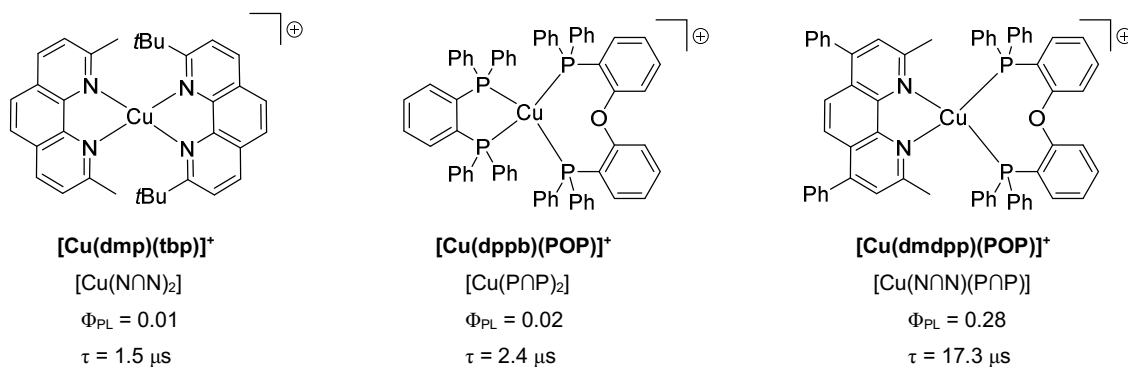


Abb. 3.2.1: Beispiele für verzerrt-tetraedrische, kationische Cu(I)-Komplexe mit N∩N- oder P∩P-Liganden bzw. einer Kombination beider. (Quantenausbeuten wurden in entgastem Dichlormethan gemessen)^{10,11,32}

Anders ist dies, sobald NNN- und PNP-Liganden kombiniert werden. Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{NNN})(\text{PNP})]^+$ zeigen in der Regel moderate bis hohe Quantenausbeuten.^{5,33–35}

In der Regel besitzen die niedrigsten angeregten Zustände der drei beschriebenen Konzepte $[\text{Cu}(\text{NNN})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{PNP})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\text{NNN})(\text{PNP})]^+$ einen starken MLCT-Charakter. Bei Anregung wird ein MLCT beobachtet, bei dem das Cu(I)-Atom formal zu Cu(II) oxidiert wird. Da sich die bevorzugte Koordination eines Cu(I) (tetraedrisch) bei der Oxidation zu Cu(II) (oktaedrisch, JAHN-TELLER-verzerrt bzw. quadratisch planar) ändert, erfahren die Komplexe eine starke Verzerrung der Struktur hin zu stark verzerrt-tetraedrisch oder sogar quadratisch-planar.^{2,5,36–41} Durch die Verzerrung im angeregten Zustand des Emitters werden nicht-radiative Desaktivierungspfade (Energiedissipation) eröffnet, die sich negativ auf die Effizienz bzw. Quantenausbeute auswirken.^{2,3,10,36–40,42} Durch die strukturelle Verzerrung öffnet sich die Koordinationssphäre des Cu(I)-Zentrums (formal Cu(II)) und kann in Wechselwirkung mit dem direkten Umfeld des Emitters treten. In koordinierenden Lösungsmitteln wie MeOH, MeCN, DMF, Aceton o.ä. wird die Bildung eines so genannten *Exciplex* beobachtet, durch die die Lumineszenz des Emitters gelöscht wird (Abb. 3.2.2).^{2,3,37}

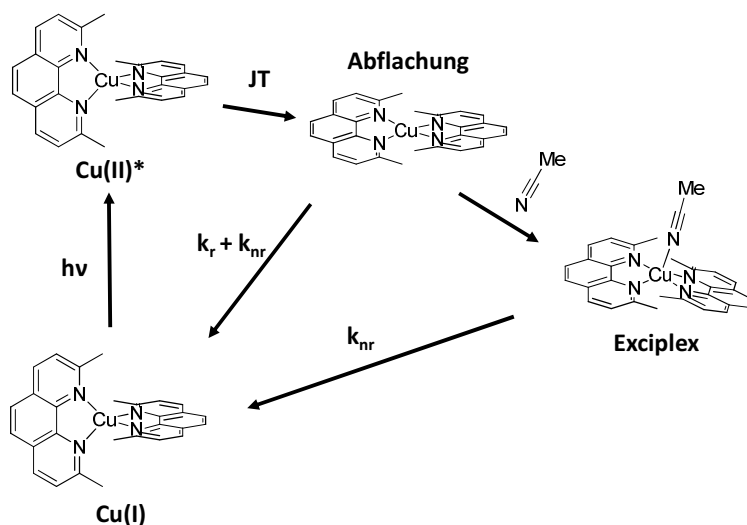


Abb. 3.2.2: Verzerrung der Molekülstruktur bei Anregung in einen MLCT-Zustand und Bildung eines Exciplex, durch Koordination von Lösungsmittelmolekülen an das Cu-Zentrum (JT = JAHN-TELLER-Verzerrung).^{36,37,42}

Die strukturelle Verzerrung kann jedoch verringert werden, indem sterisch anspruchsvolle Liganden verwendet werden. Beispielsweise führt eine Verwendung von 2,9-Dimethylphenanthrolin oder 2,9-Di-*tert*-butylphenanthrolin statt Phenanthrolin zu einer deutlichen Erhöhung der Lumineszenz in Lösung.^{2,5,5,36} Cu(I)-Komplexe mit Bisphosphin-Liganden zeigen schwächere Verzerrungen im Vergleich zu reinen Bisimin-Komplexen, aufgrund der sterisch

anspruchsvollen Diphenylphosphanyl-Gruppen, die das Cu(I)-Zentrum effektiver abschirmen.^{3,34,35,43,44} Dies führt in der Regel zu höheren Quantenausbeuten verglichen mit reinen Bisimin-Liganden.^{6,10}

Die Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{N}\text{N})(\text{P}\text{N}\text{P})]^+$ besitzen ein labiles Verhalten in Lösung, welches auf Kosten der Effizienz und Langzeitstabilität geht, denn die heteroleptischen Komplexe stehen in einem Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Komplexen $[\text{Cu}(\text{N}\text{N})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\text{P}\text{N}\text{P})_2]^+$. Da es sich bei den Komplexen des Typs $[\text{Cu}(\text{P}\text{N}\text{P})_2]^+$, wie bereits erwähnt, um schwach-lumineszente Materialien handelt und gleichzeitig Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{N}\text{N})_2]^+$ gute lichtabsorbierende Eigenschaften in einem breiten Bereich des sichtbaren Lichts haben, sie werden auch als Absorber-Materialien in Solarzellen diskutiert, wird ein effizientes Quenchen von Lichtemissionen beobachtet.^{45,46} Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich kationische Cu(I)-Emittermaterialien auf Basis von Bisimin- oder Bisphosphin-Liganden nur in ausgewählten Fällen zur lösungsbasierten Verarbeitung und OLEDs.

Im Jahr 2015 gelang es GNEUSS *et al.*, einen neuen Typ von Cu(I)-Emitter-Materialien einzuführen. Durch Verwendung der tripodalen Liganden Tripyridylphosphinoxid (tpypo) und Tripyridylmethan (tpym) in Kombination mit Cu(I)-Halogeniden konnten Emitter-Materialien mit Quantenausbeuten von bis zu 34 % erzeugt werden. Durch Variation des Liganden-Gerüsts konnten Emitter mit Emissionsfarben vom gelben bis in den tiefroten Bereich dargestellt werden (Abb. 3.2.3).^{47,48}

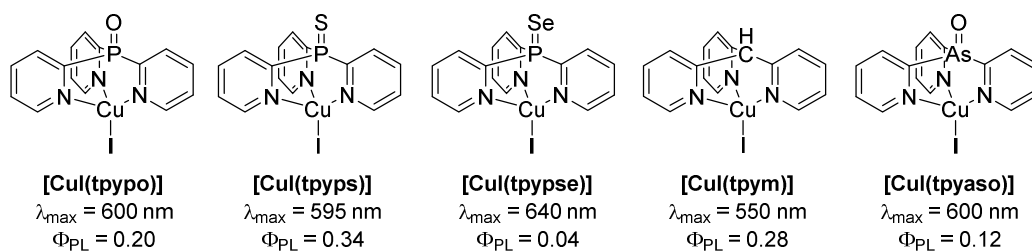


Abb. 3.2.3: Beispiele des neuen Emitter-Typs von GNEUSS *et al.*, mit Emissionsfarben im gelben bis roten Bereich.

Durch Substitution der Halogenide gegen Phosphane und Arsane konnte GNEUSS einen neuen kationischen Emitter mit tiefblauer Lumineszenz präsentieren.⁴⁸ Neben der Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Komplexes wurde durch Einführen von Triphenylphosphin als monodentatem Liganden auch die Rigidität des Komplexes erhöht. Dies führte zu Quantenausbeuten von bis zu 53 % bei der Verwendung von Phosphinen als monodentate Liganden und sogar bis zu 75 % bei der Verwendung von Arsinen (Abb. 3.2.4).

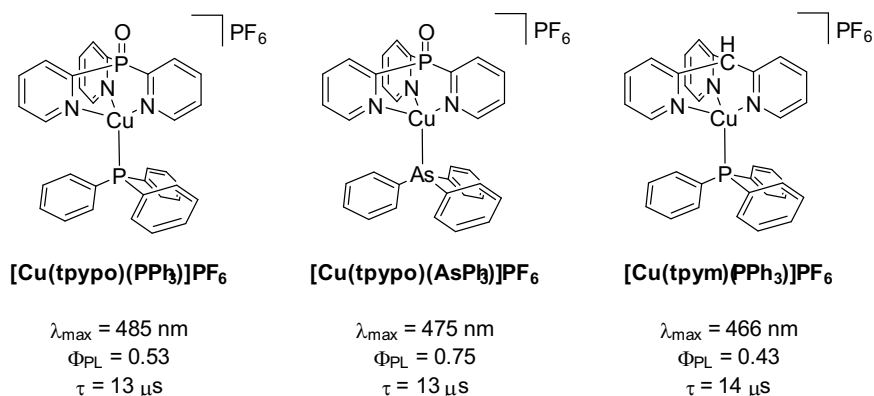


Abb. 3.2.4: Beispiele des neuen tiefblauen Emitter-Typs von GNEUSS *et al.*, mit Quantenausbeuten bis 75 %.^{48,49}

Im Gegensatz zu den weiter oben beschriebenen Komplexen des Typs $[\text{Cu}(\text{N}\cap\text{N})(\text{P}\cap\text{P})]^+$ weisen die Tripod-Komplexe eine deutlich gesteigerte Stabilität in Lösung auf. Dies ist maßgeblich auf das Vorliegen einer dreifachen Bindung an den Chelatliganden als auch auf die hohe Stabilität der Cu-P-Bindung zurückzuführen. Folglich wird in Lösung keine Zersetzung der Cu(I)-Tripod-Komplexe beobachtet. Eine Dismutierung zu homoleptischen Komplexen ist nicht möglich. Jedoch zeigen die Cu(I)-Tripod-Komplexe analog zu den Cu(I)-Komplexen mit zwei bidentaten Chelatliganden eine Verzerrung der Struktur bei Anregung des Moleküls. Diese äußert sich jedoch anders als jene der Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{N}\cap\text{N})_2]^+$. Durch die rigide Bindung des Tripod-Liganden an das Cu(I) betrifft die Verzerrung hauptsächlich die Bindung zu dem monodentaten Liganden. Dieser winkelt z.B. für $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{AsPh}_3)]\text{PF}_6$ entlang der P-Cu-As-Achse um den Winkel α ab. Dadurch verzerrt sich die Struktur, welche im Grundzustand mit N-Cu-P-Winkeln um 120° eine leicht aufgeweitete tetraedrische Struktur hat hin zu einer stark verzerrt-tetraedrischen Struktur (Abb. 3.2.5). Gleichzeitig verändern sich die Cu-N-Bindungslängen aufgrund der veränderten Elektronendichteverteilung in den angeregten Zuständen leicht.

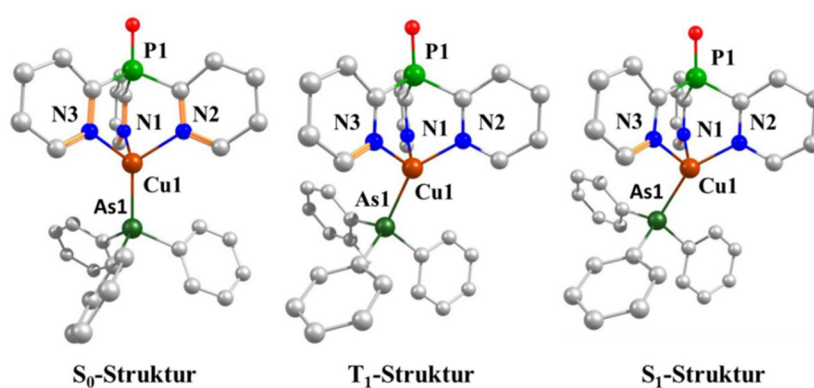


Abb. 3.2.5: Optimierte S₀-, T₁- und S₁-Strukturen von $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{AsPh}_3)]^+$. Die Berechnungen wurden mittels DFT- und TD-DFT-Methoden durchgeführt (B3LYP/ def2-SVP, die H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen entfernt).⁴⁸

Die Verzerrung wird ebenfalls bei den analogen Cu(I)-Halogenid-Komplexen beobachtet und scheint mit dem π -Akzeptor-Charakter des monodentaten Liganden zu korrelieren. So wurden für die Cu(I)-Halogenid-Komplexe Strukturen im angeregten Zustand berechnet, bei denen die Abwinklung α der Cu-Halogenid-Bindung 18° beträgt (Cu-PPh₃: 28°).^{47,48} Auf Basis der allgemeinen Annahme, dass die Verzerrung eines Emitters im angeregten Zustand eine negative Auswirkung auf die Quantenausbeute hat, kann in diesem Fall die Abwinklung α des monodentaten Liganden entlang der Bindung zum Cu(I) als Hauptursache für eine Verringerung der Quantenausbeute und somit der Effizienz angesehen werden.⁴⁸ Gleichzeitig führt die geringe Abschirmung des Cu(I)-Zentrums, z.B. bei [Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆ zu einer fast vollständigen Löschung der Lumineszenz in Lösung ($\Phi_{\text{PL}} < 0.01$).

Im Rahmen dieses Kapitels sollen die Ergebnisse von GNEUSS *et al.* aufgegriffen werden und es soll eine Weiterentwicklung und Optimierung des präsentierten Emitter-Typs [Cu(tpyz)(P(Aren)₃)]PF₆ (mit $z = \text{po}, \text{m}$) erfolgen. Eine theoretische Grundlage hierfür liefert eine Veröffentlichung von PELLEI *et al.*⁵⁰. In dem Artikel aus dem Jahr 2000 stellen PELLEI *et al.* eine Reihe verschiedener Komplexe mit Trispyrazolylborat-Liganden und monodentaten Phosphin-Liganden vor. Neben Triphenylphosphin (PPh₃) wurden auch Tritolylphosphine (*ortho*, *meta*, *para*) und Tricyclohexylphosphin (P(Cy)₃) verwendet.⁵⁰ Im Zusammenhang mit dieser Dissertation erweist sich besonders die Koordinationschemie der Trispyrazolylborat-Liganden mit dem Tri-*ortho*-tolylphosphin (P(*o*Tol)₃) als interessant. So konnten PELLEI *et al.* einen Komplex generieren, bei dem sowohl alle Pyrazol-Gruppen an das Cu(I)-Zentrum koordinieren, als auch das monodentate P(*o*Tol)₃.⁵⁰ Gleichzeitig sind die Methyl-Gruppen der Toly-Ringe aufgrund der sterischen Abstoßung untereinander in die Koordinationssphäre des Cu(I)-Zentrums orientiert. Da die Liganden um 60° verdreht zueinanderstehen, passen sich die Methyl-Gruppen der Toly-Ringe perfekt in die Lücke zwischen den Pyrazol-Einheiten ein (Abb. 3.2.6).

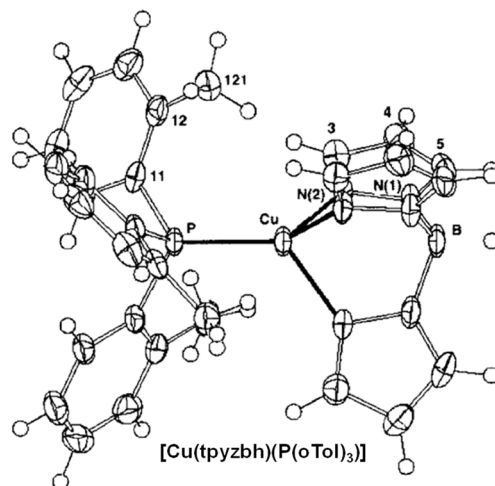


Abb. 3.2.6: Molekülstruktur von [Cu(tpyzbh)(P(*o*Tol)₃)]⁵⁰

Eine ähnliche Koordination und Struktur des monodentaten Liganden ist auch bei Kombination mit einem pyridinbasierten Tripod-Liganden, wie dem oben erwähnten Liganden tpyo zu erwarten. Gleichzeitig sollte $P(oTol)_3$ durch die Methyl-Gruppen einerseits eine Erhöhung der Rigidität des Komplexes durch die sterischen Hinderungen, andererseits eine bessere Abschirmung des Cu(I)-Atoms erzeugen. Beide Effekte hätten einen positiven Einfluss auf die Effizienz des Cu(I)-Komplexes mit $P(oTol)_3$, sowohl im Feststoff als auch in Lösung, verglichen mit der PPh_3 -Stammverbindung.

Im ersten Teil dieses Kapitels soll in Anlehnung an die oben erwähnte Veröffentlichung eine Modifizierung der von GNEUSS *et al.* eingeführten Verbindungen erfolgen. Dabei soll der monodentate Ligand PPh_3 durch verschiedene linear alkylsubstituierte Triarylphosphine ausgetauscht und deren Einfluss auf die Struktur im angeregten Zustand, als auch auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden (Abb. 3.2.7).

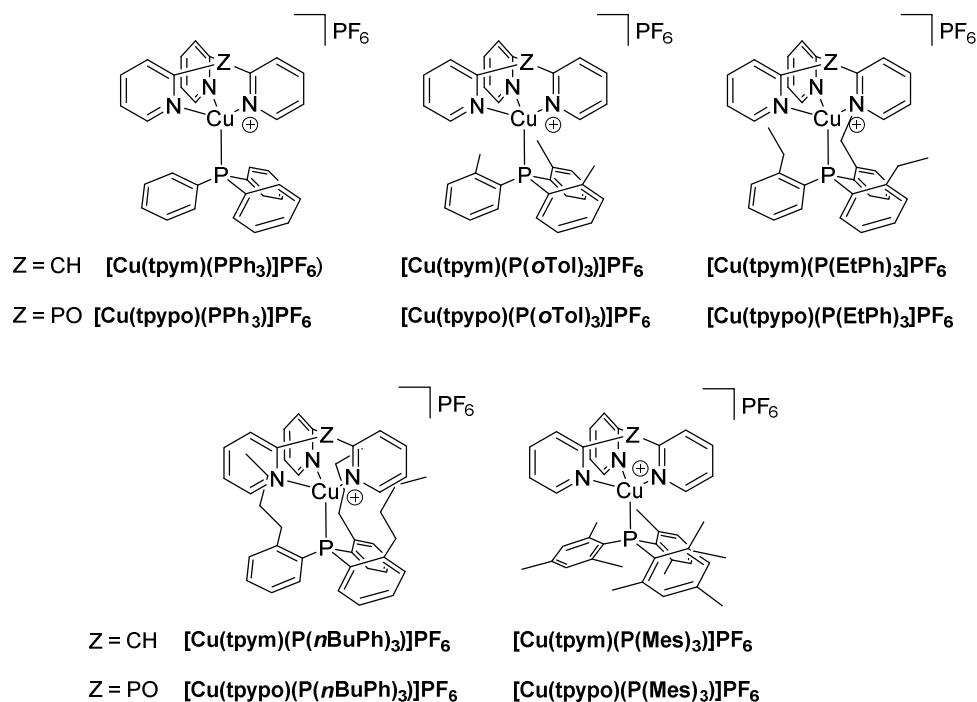


Abb. 3.2.7: Kationische Komplexe des Typs $[Cu(tpyz)(P(Aren)_3)]PF_6$ (mit $z = CH, PO$) als Zielmoleküle.

Zusätzlich zu den Komplexen mit Triarylphosphinen als monodentaten Liganden sollen Komplexe mit As statt P im Tripod-Ligandgerüst oder auch als monodentate AsR_3 -Liganden dargestellt werden. Auch hier sollen die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden (Abb. 3.2.8).

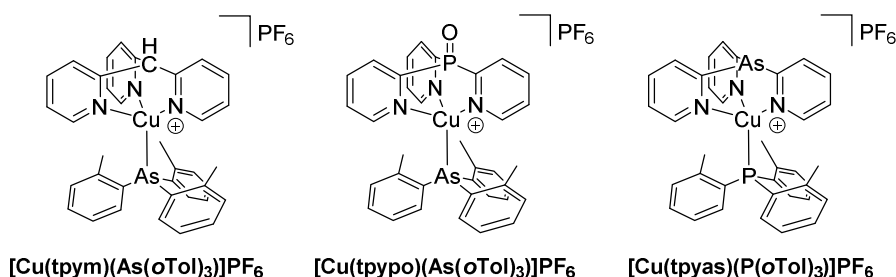


Abb. 3.2.8: Kationische Komplexe mit Arsin-Liganden als Zielmoleküle.

Darauffolgend soll eine analoge Studie bezüglich der Variation des monodentaten Liganden in Form von unterschiedlichen sterisch-anspruchsvollen alkylsubstituierten Phosphinen erfolgen. Auch hierbei wird der Einfluss des monodentaten Liganden auf die Struktur der Komplexe im angeregten Zustand und die photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich sollte durch den +I-Effekt der Substituenten an den Phosphinen eine Anhebung des HOMOs erfolgen, wodurch ein *Tuning* der Emissionsfarbe möglich sein sollte (Abb. 3.2.9).

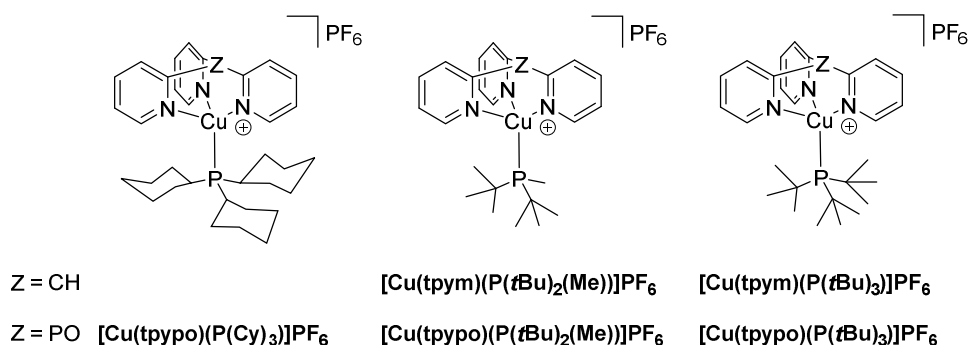


Abb. 3.2.9: Kationische Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{tpyz})(\text{P}(\text{Alkyl})_3)]\text{PF}_6$ (mit $z = \text{CH}, \text{PO}$) als Zielmoleküle.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitel wurde das kationische Komplex-System $[\text{Cu}(\text{tpyz})(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$ (mit $z = \text{CH}, \text{PO}$ und $\text{R} = \text{Me}, \text{tBu}, \text{Cy}$) hinsichtlich eines möglichen Emissions-*Tunings* für Emitter-Materialien in den gelben bis orangefarbenen Bereich des sichtbaren Lichts untersucht. Hierfür wurden als monodentate Liganden Tri(dialkylamido)phosphane $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ (mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{iPr}, (\text{CH}_2)_4$) eingesetzt. Die hierdurch erhaltenen Cu(I)-Komplexe sind die ersten Beispiele von Emitter-Materialien mit $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ -Liganden. Durch den starken +I-Effekt, den die Dialkylamido-Gruppen auf den Phosphor ausüben, ist eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte der Cu-P-Einheit und somit der Energie des HOMOs der Verbindung zu erwarten. Dies sollte zu einer deutlichen Rotverschiebung des Emissionsspektrums führen.

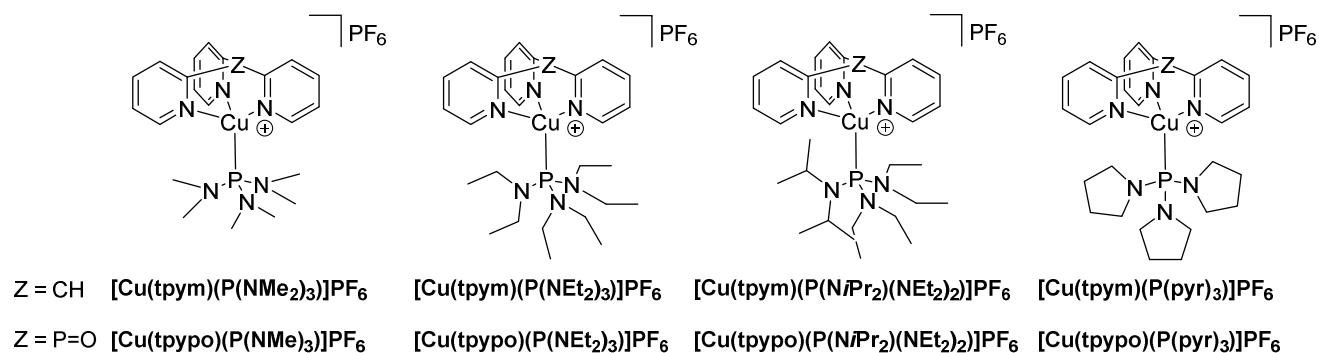


Abb. 3.2.10: Kationische Cu(I)-Komplexe mit Tris(dialkylamido)phosphanen als Emitter-Materialien.

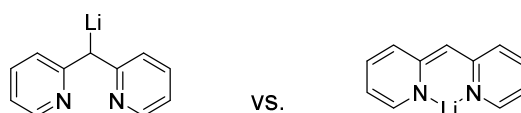
Zum Schluss soll ein kleiner Ausblick erfolgen, in dem weitere Konzepte zur Verbesserung bzw. Modifikation des Systems $[\text{Cu}(\text{Tripod})(\text{PR}_3)]$ vorgeschlagen werden.

3.3 Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym, tpyo und tpyas mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Triarylphosphin- und Triphenylarsin-Liganden

3.3.1 Synthese der Tripod-Liganden

Die Synthese der Liganden Tri-2-pyridylphosphinoxid (**45**, tpyo) und Tri-2-pyridylarsin (**46**, tpyas) erfolgte über die modifizierte Literaturvorschrift von GNEUSS *et al.*^{47,48,51} Dabei wurde 2-Brompyridin mit *n*-Butyllithium metalliert und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Phosphortrichlorid bzw. Arsentrichlorid umgesetzt. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte über sauer-wässrige Extraktion und Alkalisierung, gefolgt von säulenchromatographischer Aufreinigung (DCM/ Silicagel 60 M). Die Oxidation des erhaltenen Tri-2-pyridylphosphins (tpyp) wurde durch *tert*-Butylhydroperoxid erreicht. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.^{48,51}

Die Synthese des Tri-2-pyridylmethan-Liganden tpym (**47**) wurde über eine neue Route erreicht. Die literaturbekannte Route führt durch Umsetzen von 2-Picolin mit einem großen Überschuss an *n*-Butyllithium und zwei Äquivalenten 2-Fluorpyridin zum Produkt. Die Ausbeuten dieser Umsetzung sind dabei mit 14 % sehr gering. GNEUSS begründete diese geringen Ausbeuten über die intermediäre Bildung eines Bis(2,2'-pyridyl)methylbis(tetrahydrofuran)lithium (**A**, Abb. 3.3.1.1). In der Zwischenstufe der Reaktion wird durch Reaktion des 2-Lithiopicolins mit 2-Fluorpyridin Di-2-pyridylmethan generiert. Da die beiden Brückenprotonen dieser Verbindung sehr azide sind, wird das Di-2-pyridylmethan (dpym) deprotoniert und es bildet sich Verbindung **A**. Aufgrund einer effektiven Resonanzstabilisierung der negativen Ladung nimmt die Nukleophilie des Moleküls ab und die Reaktion verharret auf dieser Stufe (Schema 3.3.1).⁴⁸

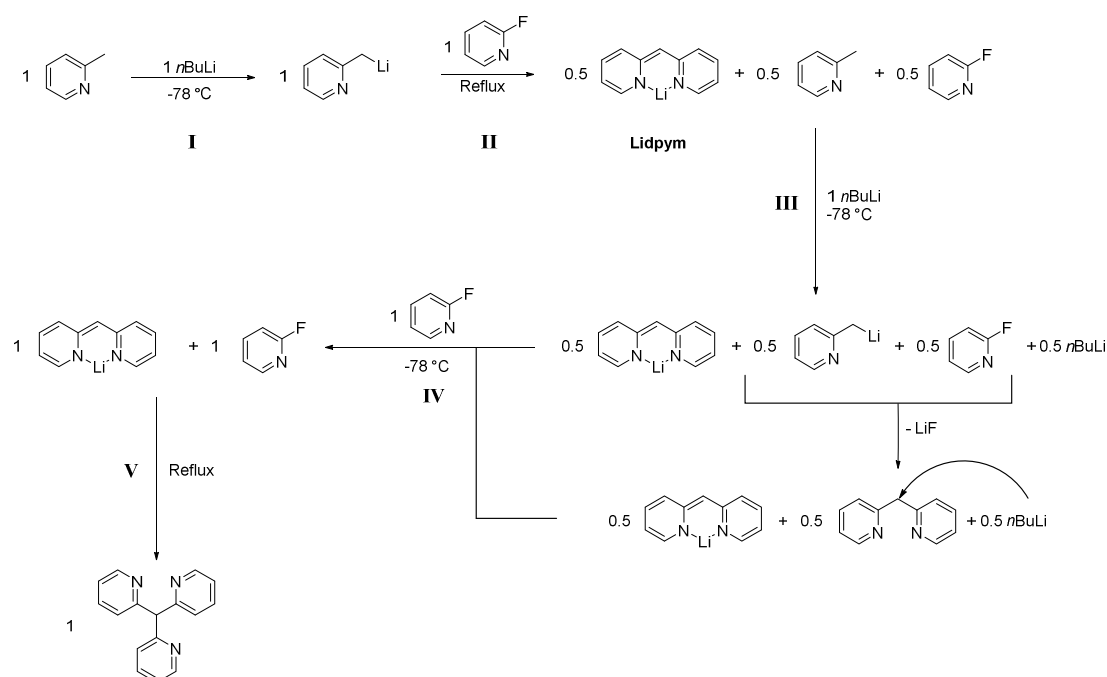


Schema 3.3.1.1: Resonanzstrukturen des generierten Carbanions von Di-2-pyridylmethan (**A**, dpym).^{48,52}

Diese Argumentation erscheint jedoch fragwürdig, da die verringerte Nukleophilie der Verbindung **A** gegenüber 2-Fluorpyridin als Elektrophil in der Reaktionsführung durch erhöhte Temperaturen (Reflux) ausgeglichen wird. Darüber hinaus ist von der Synthese unterschiedlich substituierter Trispyridylmethan bekannt, dass beispielsweise die Umsetzung von dpym mit *n*-Butyllithium und

2,6-Fluorpyridin in 80 % Ausbeute zu dem gewünschten Produkt 2-Fluor-6-(bis(2-pyridyl)methylpyridin führt.⁵³ Ein weiteres Indiz liefert die Beschaffenheit des Rohprodukt-Gemischs.⁵⁴ So wird in der Originalvorschrift eine Produktmischung von 30 % dpym und 14 % tpym erhalten. Dies würde jedoch bedeuten, dass lediglich 58 % des eingesetzten 2-Fluorpyridins zu dem gewünschten Zwischen- bzw. Endprodukt reagieren. Da 2-Fluorpyridin mit *n*-Butyllithium ebenfalls mannigfaltige Reaktionen bei erhöhter Temperaturen eingehen kann, ist davon auszugehen, dass durch den großen Überschuss an *n*-Butyllithium in der Reaktionsmischung Nebenreaktionen eintreten.^{55–57}

Hinsichtlich der oben beschriebenen Problematik wurde die Synthese zweistufig durchgeführt. Dabei wurden zweimal hintereinander je ein Äquivalent *n*-Butyllithium und 2-Fluorpyridin bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam nacheinander zugetropft und dann auf Rückfluss erhitzt. Im Folgenden wird noch einmal darauf eingegangen, was während der einzelnen Stufen passiert und wie sich die Produktmischung zusammensetzt. Durch die Zugabe des *n*-Butyllithiums wird zunächst das gesamte 2-Picolin metalliert (**I**, Schema 3.3.1.2). Die darauffolgende Zugabe des 2-Fluorpyridin und Erhitzen auf Rückfluss (THF) führt zu der Bildung von 0.5 Äquivalenten dpym. Aufgrund der höheren Azidität der Brückenprotonen findet nun eine Deprotonierung des dpym durch das übrige 2-Lithiopicolin statt (**II**). Nach der ersten Stufe liegen in der Reaktionslösung also theoretisch 0.5 Äquivalente des lithiierten dpym (**A**), 0.5 Äquivalente Picolin (protoniert wegen Reaktion mit dpym) und 0.5 Äquivalente des 2-Fluorpyridins vor (Schema 3.3.2).



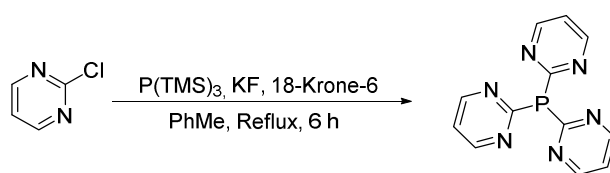
Schema 3.3.1.2: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Synthese von Ligand **47** über eine zweistufige Eintopfsynthese.

Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0.5 Äquivalente des 2-Picolin erneut deprotoniert und reagieren mit 2-Fluorpyridin zu dpym (**III**). Demnach liegen nun in der Reaktion 0.5 Äquivalente von Verbindung **A**, 0.5 Äquivalente dpym, sowie 0.5 Äquivalente *n*-Butyllithium vor, welche in der fortlaufenden Reaktion 0.5 Äquivalente des dpym deprotonieren. In Schritt **IV** erfolgt die Zugabe eines weiteren Äquivalents 2-Fluorpyridin. Zu diesem Zeitpunkt liegen 1 Äquivalent Verbindung **A** und 1.0 Äquivalent 2-Fluorpyridin in der Reaktionsmischung vor, welche in Schritt **V** zu dem gewünschten Produkt tpym (**47**) abreagieren. Der postulierte Mechanismus ist nur als grobe Näherung zu dem tatsächlichen Ablauf der Reaktion zu sehen. Tatsächlich besteht in allen Stufen auch die Möglichkeit der Bildung des Endproduktes **47** sowie anderer Nebenprodukte.

Die oben beschriebene Synthese von tpym durch eine zweistufige Eintopfsynthese lieferte das Produkt tpym in einer Ausbeute von 63 %. Darüber hinaus bei der zur Aufreinigung durchgeführten Destillation ca. 6 mL des Nebenprodukts dpym als Vorlauf isoliert. Das Produkt konnte somit in einer viereinhalbfachen Menge isoliert werden, verglichen mit dem Literaturwert von 14 %. Die Analytik des Produkts entspricht den literaturbekannten Werten.^{47,48,54}

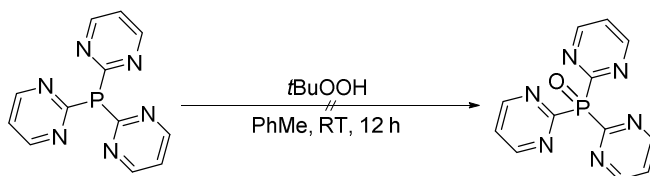
Die Synthese des Tripyridylethan (**48**, tpyet) wurde über eine analoge Route synthetisiert und in einer Ausbeute von 71 % isoliert. Auch entspricht die Analytik den literaturbekannten Werten.⁵⁴

Um einen weiteren, aber elektronenärmeren Tripod-Liganden zu generieren, wurde Tri(2-pyrimidyl)phosphin (**49**, tpyrmp) über eine Reaktion von 2-Chlorpyrimidin mit Tri(trimethylsilyl)phosphin in Gegenwart von Kaliumfluorid und 18-Krone-6 hergestellt. Das Produkt wurde mit 86 % Ausbeute isoliert.



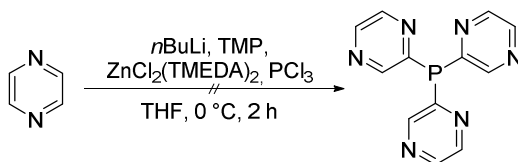
Schema 3.3.1.3: Synthese des Tri(2-pyrimidyl)phosphins (**49**).

Eine Oxidation des tpyrmp (**49**) mit *tert*-Butylhydroperoxid lieferte einen unlöslichen gelben Feststoff, welcher über NMR, sowie massenspektroskopische Untersuchungen nicht charakterisiert werden konnte. Vermutlich wird aufgrund der starken Polarisierung der Elektronendichte zu den Stickstoffen die Bildung von *N*-Oxiden begünstigt. Die Synthese des Liganden wurde daraufhin nicht weiterverfolgt, könnte aber durch die Oxidation mit Schwefel zu dem entsprechenden Phosphinsulfid gelingen.



Schema 3.3.1.4: Gescheiterte Synthese des Tri(2-pyrimidyl)phosphinoxids.

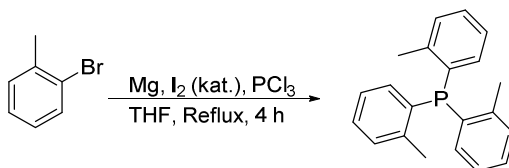
Ein weiterer Versuch, einen neuen Tripod-Liganden herzustellen, sollte durch die Synthese eines Tri(2-pyrazinyl)phosphins gelingen. Die Synthese sollte dabei über die Reaktion von Pyrazin mit *in situ* erzeugtem Lithium-dichloro(2,2,6,6-tetramethylpiperidinato)zinkat und Phosphortrichlorid erfolgen. Die Reaktion lieferte ebenfalls nicht das gewünschte Produkt Tris(2-pyrazinyl)phosphin und wurde nicht weiter verfolgt.



Schema 3.3.1.5: Gescheiterte Synthese des Tri(2-pyrazinyl)phosphins.

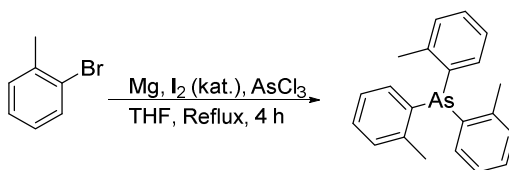
3.3.2 Synthese der monodentaten Liganden

Im Rahmen dieses Projekts wurden die monodentaten Liganden Tri(*ortho*-tolyl)phosphin (**50**, $P(oTol)_3$) und Tri(*ortho*-tolyl)arsin (**51**, $As(oTol)_3$) nach einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt.⁵⁸



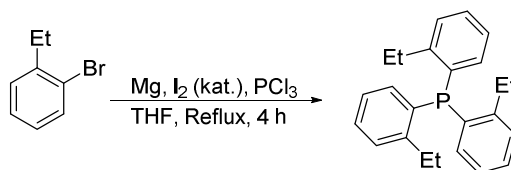
Schema 3.3.2.1: Synthese von Tri(*ortho*-tolyl)phosphin (**50**).⁵⁸

Die Synthese von $As(oTol)_3$ wurde analog zu der Synthese von $P(oTol)_3$ durchgeführt.



Schema 3.3.2.2: Synthese von Tri(*ortho*-tolyl)arsin (**51**).

Tri(2-ethylphenyl)phosphin (**52**, $\text{P}(\text{EtPh})_3$) wurde ebenfalls nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.⁵⁹

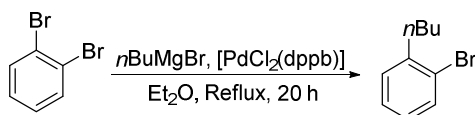


Schema 3.3.2.3: Synthese von Tri(2-ethylphenyl)phosphin (**52**).⁵⁹

Hierbei wurden jedoch deutlich gesteigerte Ausbeuten (61 %) im Vergleich zur Literatur erhalten (27 %).⁵⁹ Gleichzeitig kann die Synthese des $\text{P}(\text{EtPh})_3$ auch über eine Reaktion von 2-Ethylbromobenzol mit *n*-Butyllithium und Phosphortrichlorid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgen.⁶⁰

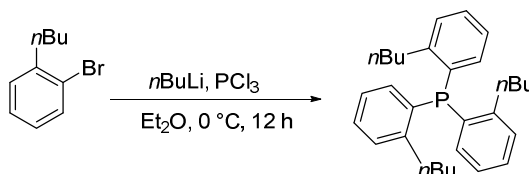
In allen drei Fällen entsprach die Analytik den literaturbekannten Werten und wird im Folgenden, bis auf das ^1H -NMR-Spektrum von **52**, nicht weiter diskutiert.

Die Herstellung des Liganden Tri(2-*n*-butylphenyl)phosphin (**53**, $\text{P}(\text{nBuPh})_3$) gelang über eine zweistufige Synthese. In der ersten Stufe wurde aus 1,2-Dibrombenzol über eine KUMADA-Kupplung mit *n*-Butylmagnesiumbromid und dem Katalysator Bis(diphenylphosphinyl)butan)palladiumdichlorid in Diethylether unter Rückflussbedingungen die Verbindung 1-Brom-2-*n*-butylbenzol (**54**) synthetisiert (Schema 3.3.2.4).⁶¹



Schema 3.3.2.4: Synthese von 1-Brom-2-*n*-butylbenzol (**54**).⁶¹

Durch die weitere Umsetzung von Verbindung **54** bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Butyllithium und anschließend mit Phosphortrichlorid konnte das Produkt $\text{P}(\text{nBuPh})_3$ (**53**) in einer Ausbeute von 76 % als farbloser, wachsartiger Feststoff erhalten werden.



Schema 3.3.2.5: Synthese von Tri(*n*-butylphenyl)phosphin (**53**) ausgehend von 1-Brom-2-*n*-butylbenzol (**54**).

Die Synthese von Verbindung **53** wird in dieser Arbeit erstmalig beschrieben. Verbindung **53** wurde durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

In Abbildung 3.3.2.1 sind die beiden ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **52** und **53** gezeigt. Beide Spektren weisen drei Signale im aromatischen Bereich auf ($\delta_{\text{H}} = 6.70\text{--}7.30$ ppm), welche den Protonen 1 bis 4 entsprechen (Abb. 3.3.2.1). Im aliphatischen Bereich werden für Verbindung **52** zwei Signale bei Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.81$ ppm und 1.15 ppm, für Verbindung **53** vier Signale bei $\delta_{\text{H}} = 2.79$, 1.58, 1.33 und 0.87 ppm detektiert, die den Alkyl-Substituenten entsprechen (Abb. 3.3.2.1).

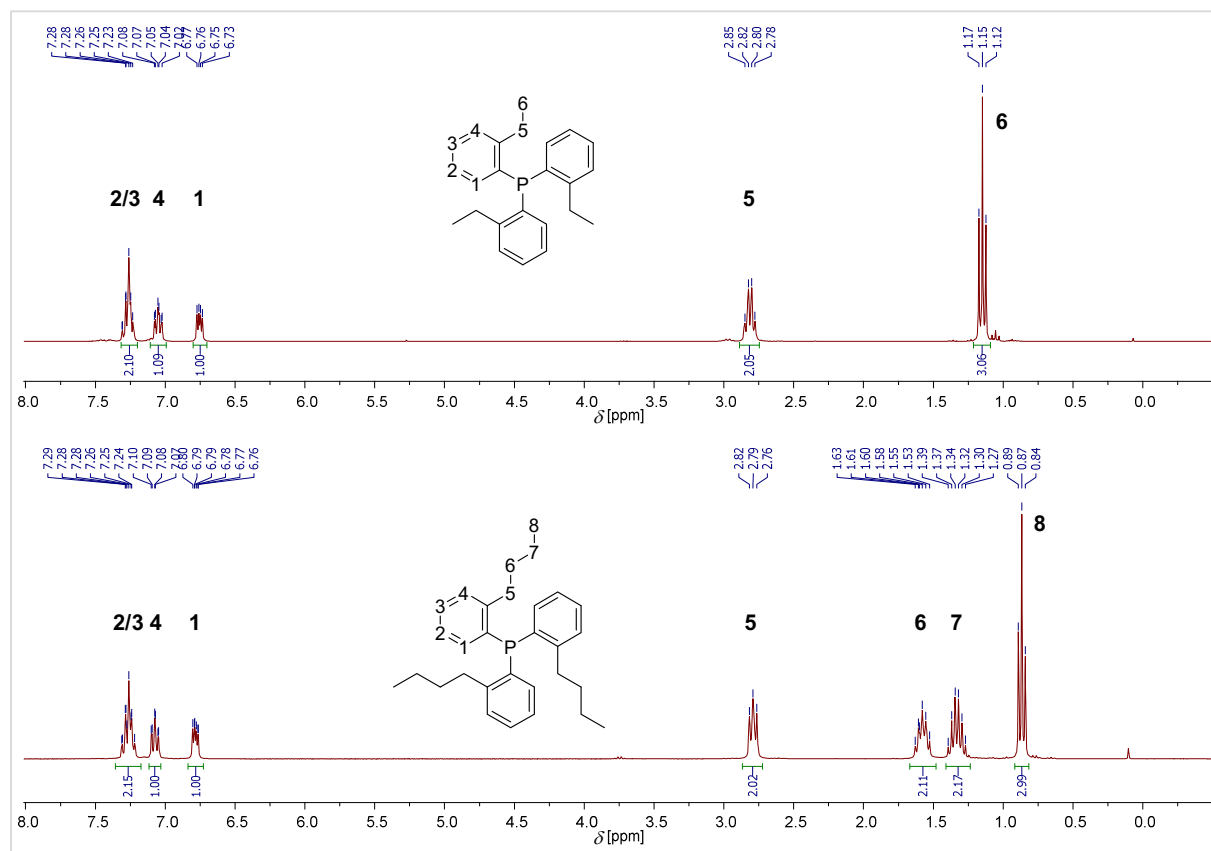


Abb. 3.3.2.1: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **52** (oben) und **53** (unten) (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **53** eine deutlich hochfeldverschobene, chemische Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -34.78$ ppm, verglichen mit $\text{P}(\text{oTol})_3$ (**50**, $\delta_{\text{P}} = -28.76$ ppm). Gleichzeitig ist die chemische Verschiebung in einem ähnlichen Bereich wie die von $\text{P}(\text{EtPh})_3$ (**52**, $\delta_{\text{P}} = -33.82$ ppm) aufgrund des ähnlich großen +I-Effekts der Alkylsubstituenten.

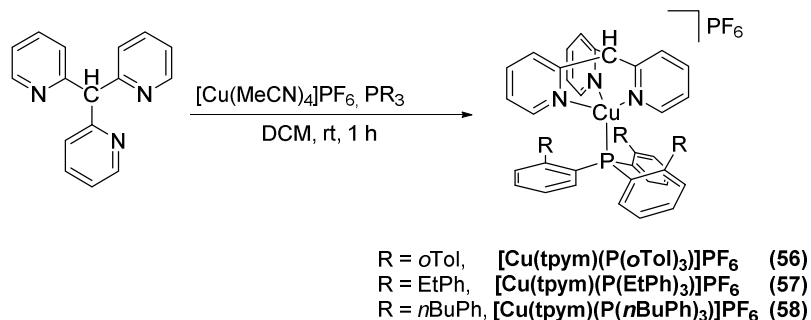
Massenspektrometrisch konnte durch APCI^+ der Basispeak von **53** mit $m/z = 431.2861$ (ber. 431.2862) nachgewiesen werden.

3.3.3 Cu(I)-Komplexe mit dem tpym-Liganden

3.3.3.1 Synthese und Charakterisierung

Im Rahmen dieses Abschnitts wurden ausgehend von den Vorarbeiten von GNEUSS *et al.* drei neue kationische Cu(I)-Komplexe mit tpym (**47**) als tripodalem Liganden hergestellt. Zusätzlich zu dem Ligand **47** wurden drei unterschiedlich alkylsubstituierte Triphenylphosphin-Liganden, nämlich Tri(*ortho*-tolyl)phosphin (**50**, P(*o*Tol)₃), Tri(2-ethylphenyl)phosphin (**52**, P(EtPh)₃) und Tri(2-*n*-butylphenyl)phosphin (**53**, P(*n*BuPh)₃) als monodentate Liganden eingesetzt. Im Fokus der Studie sollte dabei die Untersuchung des Einflusses des sterischen Anspruchs auf die strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften der neuen Verbindungen im Vergleich zu der bereits bekannten Verbindung [Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆ (**55**) stehen.^{48,49}

Die Synthese der Komplexe wurde durch die Reaktion von äquimolaren Mengen des Tripod-Liganden **47** mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ und der monodentaten Phosphine in Dichlormethan erreicht (s. Schema 3.3.3.1.1).



Schema 3.3.3.1.1: Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit tpym (**47**) und den monodentaten Liganden P(*o*Tol)₃ (**50**), P(EtPh)₃ (**52**) und P(*n*BuPh)₃ (**53**).

Dabei wurde zunächst der Tripod-Ligand **47** mit dem Cu(I)-Salz umgesetzt, wobei eine orangefarbene Lösung erhalten wurde und darauffolgend der monodentate Phosphinligand zugegeben. Hierbei entfärbte sich die Lösung wieder. Durch Bestrahlung der Reaktionslösung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) konnte die Reaktion verfolgt werden. Das aus Ligand **47** und dem Cu(I)-Salz gebildete Zwischenprodukt [Cu(tpym)(MeCN)]PF₆ zeigt in Lösung keine Lumineszenz. Bei der Zugabe des monodentaten, sterisch anspruchsvollen Phosphins kann einhergehend mit der Entfärbung der Lösung eine starke Lumineszenz im blaugrünen Bereich bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe beobachtet werden. Dies stellt gleichzeitig einen der bedeutendsten Unterschiede zu der von GNEUSS *et al.* hergestellten Verbindung [Cu(tpy)(PPh₃)]PF₆ dar, da diese in Lösung nicht luminesziert (Abb. 3.3.3.1.1).

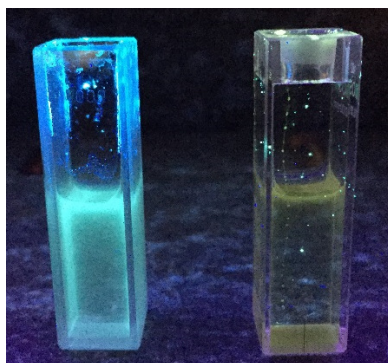


Abb. 3.3.3.1.1: Lösung von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**, links) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ ⁴⁸ (rechts) in Dichlormethan unter UV-Einstrahlung (300 K, $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$).

Durch den Einsatz der monodentaten Phosphine **50**, **52** und **53** konnten die drei Cu(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (**57**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{nBuPh})_3)]\text{PF}_6$ (**58**) synthetisiert werden. Die drei Komplexe wurden alle als farblose Feststoffe erhalten, welche bei UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) eine intensive, tiefblaue Lumineszenz zeigten. Die Substanzen erwiesen sich alle als luft- und feuchtigkeitsstabil. Selbst unter längerer Lagerung an Luft wiesen die Substanzen keine Anzeichen von Zersetzung auf.

Die drei Komplexe **56**, **57** und **58** konnten durch NMR-Spektroskopie, ESI⁺-Massenspektrometrie, sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. Darüber hinaus wurden von **56** und **57** Molekülstrukturen durch Kristallstrukturanalyse bestimmt.

Durch ESI⁺-Massenspektrometrie konnten die Komplex-Kationen der drei Verbindungen **56**, **57** und **58** nachgewiesen werden. Für alle Verbindungen konnte das Fragment $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PR}_3)]^+$ detektiert werden (**56**, R = oTol, $m/z = 614.1786$ (ber. 614.1781); **57**, R = EtPh, $m/z = 665.2257$ (ber. 665.2255); **58**, R = nBuPh, $m/z = 740.3197$ (ber. 740.3189)). Als Basispeaks wurden für die drei Verbindungen entweder Fragmente des Typs $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{MeCN})]^+$ oder $[\text{Cu}(\text{tpym})]^+$ detektiert.

In Abbildung 3.3.3.1.2 sind die ¹H-NMR-Spektren der drei Verbindungen **56**, **57** und **58** gezeigt. Auffällig ist, dass sich die chemische Verschiebung der Signale des Liganden tpym sowie die Signale der aromatischen Protonen des Triarylphosphins kaum verschieben. Dies kann gleichzeitig als Indiz für den geringen elektronischen Einfluss der unterschiedlichen Alkyl-Gruppen auf die Elektronendichteverteilung auf den Komplexen gedeutet werden. So finden sich die Signale für die Pyridyl-Protonen bei allen drei Verbindungen bei chemischen Verschiebungen $\delta_{\text{H}} = 8.10\text{-}8.15 \text{ ppm}$ (H3), $\delta_{\text{H}} = 7.76\text{-}7.82 \text{ ppm}$ (H6), $\delta_{\text{H}} = 7.73\text{-}7.78 \text{ ppm}$ (H4) und $\delta_{\text{H}} = 7.07\text{-}7.12 \text{ ppm}$ (H5). Die aromatischen Signale der Toly-Ringe finden sich bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 7.49\text{-}$

7.56 ppm (H9), $\delta_{\text{H}} = 7.38\text{--}7.46$ ppm (H10), $\delta_{\text{H}} = 7.23\text{--}7.28$ ppm (H11) und $\delta_{\text{H}} = 6.92\text{--}6.97$ ppm (H8). Darüber hinaus werden für die CH₂-Gruppen der Butyl-Reste jeweils zwei Signale beobachtet (Abb. 3.3.3.1.2; H12, H13, H14). Dies kann über eine unterschiedliche chemische Umgebung der Protonen durch eingeschränkte Beweglichkeit argumentiert werden. Da die *n*-Butyl-Gruppen vermutlich zwischen die Pyridin-Ringe des tripodalen Liganden koordiniert sind, besitzen die beiden Protonen der CH₂-Gruppen, je nach Ausrichtung unterschiedliche elektronische Umgebungen.

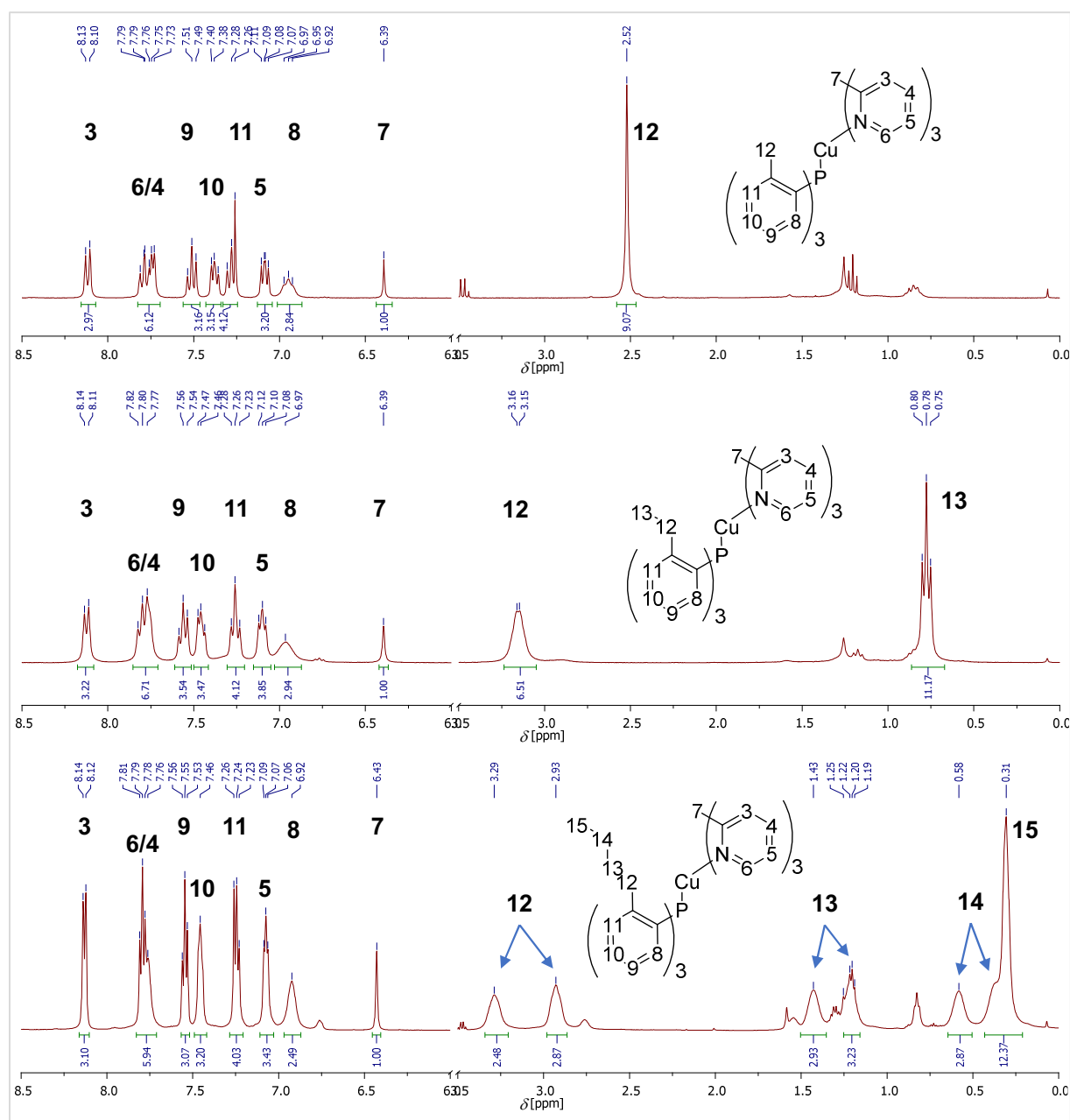


Abb. 3.3.3.1.2: ¹H-NMR-Spektren der drei Verbindungen **56** (oben), **57** (mitte) und **58** (unten) (CDCl₃, 300 MHz, 300 K).

Protonen, die dem Cu(I)-Komplex zugewandt sind, zeigen wegen der höheren Elektronendichte der Umgebung eine Hochfeldverschiebung, während die von dem Cu(I)-Komplex abgewandten Protonen tieffeldverschoben dazu detektiert werden. Ist gleichzeitig die freie Drehbarkeit der Butyl-Gruppe eingeschränkt, weisen die CH₂-Protonen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Bei einer Erhöhung der Temperatur sollte infolge der Überwindung der Rotationsbarriere nur noch ein gemitteltes Signal beobachtet werden.

Durch Kristallstrukturanalyse konnten die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ (**56**) und [Cu(tpym)(P(EtPh)₃)]PF₆ (**57**) aufgeklärt werden. Geeignete Kristalle für die Analyse wurden durch Übersichten einer konzentrierten Chloroform- oder Dichlormethan-Lösung mit Diethylether erhalten.

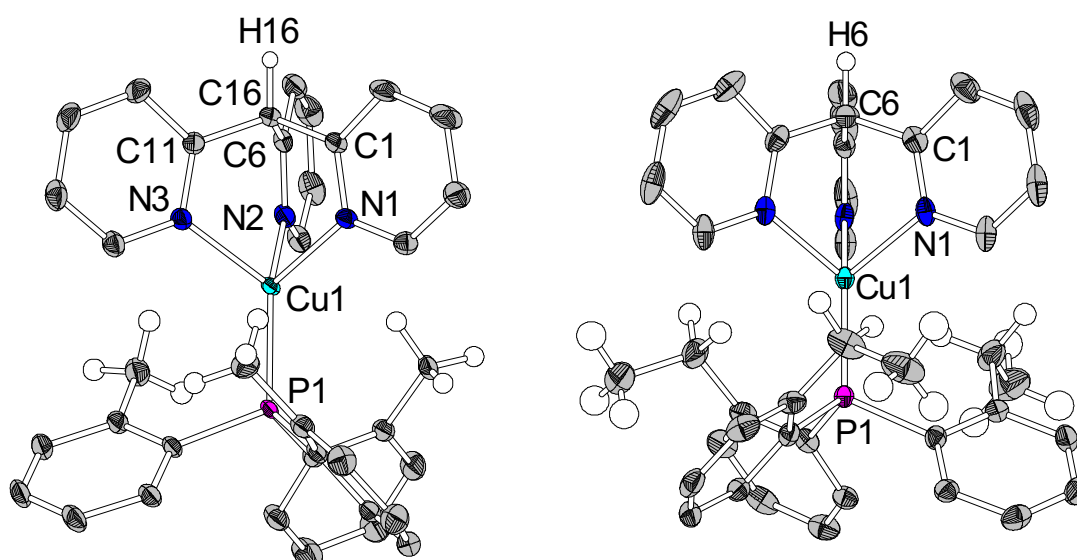


Abb. 3.3.3.1.3: Molekülstrukturen von [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ (**56**, links) und [Cu(tpym)(P(EtPh)₃)]PF₆ (**57**, rechts). (Anionen und H-Atome wurden abgesehen von Alkyl-Funktionen und Brücken-Proton der Übersichtlichkeit halber entfernt, thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung **56** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, während Verbindung **57** in der kubischen Raumgruppe $I23$, mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Komplex [Cu(tpym)(P(EtPh)₃)]PF₆ weist hierbei eine C₃-Achse entlang der C6-Cu1-P1-Achse auf, wodurch mehrere Bindungen und Winkel symmetrieäquivalent sind.

Die Cu(I)-Zentren der beiden Verbindungen **56** und **57** sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Dabei besetzt der tripodale Ligand tpym drei der Koordinationsstellen, während eine durch den monodentaten Phosphin-Liganden besetzt wird. Verglichen mit dem Komplex [Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆ weisen die Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **56** und **57** große

Ähnlichkeiten auf (Tab.3.3.3.1.1). Im Wesentlichen unterscheiden sich die drei Komplexe nur durch den Grad ihrer Symmetrie, welcher mit zunehmender Länge der Alkyl-Substituenten des monodentaten Liganden zunimmt. So zeigen beispielsweise die Cu1-N-Bindungen bei Verbindung **56** schon eine deutlich geringere Differenz zwischen einander (2.060(2)-2.079(2) Å), verglichen mit [Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆ (2.047(3)-2.080(3) Å). Verbindung **57** zeigt eine hohe Symmetrie, welche nicht zuletzt durch die fehlende Abwinklung entlang der Achse C6-Cu1-P1 entsteht. Die Zunahme der Symmetrie korreliert mit der Abwinklung des monodentaten Liganden entlang der C6-Cu1-P1-Achse. Während die Abwinklung bei [Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆ mit 177.6(0)° schon gering ist, nimmt sie in der Reihe **56** (178.0(0)°) > **57** (180.0(0)°) ab. Dies kann als Beweis für die Effektivität der sterisch anspruchsvollen, monodentaten Phosphine hinsichtlich der Unterdrückung der Abwinklung angesehen werden.

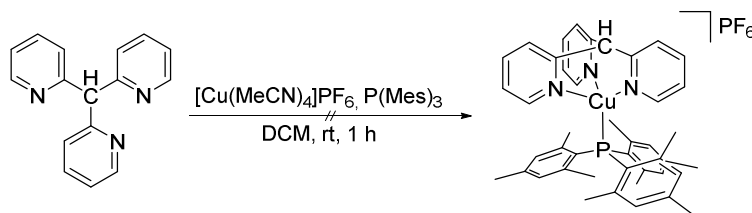
Tab. 3.3.3.1.1: Zusammenfassung der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **56** und **57**, sowie [Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆⁴⁸.

	56	57	[Cu(tpym)(PPh ₃)]PF ₆ ^a
Cu1-N1	2.075(2)	2.070(3)	2.047(3)
Cu1-N2	2.079(2)	2.070(3)*	2.080(3)
Cu1-N3	2.060(2)	2.070(3)*	2.075(3)
Cu1-P1	2.167(1)	2.167(2)	2.160(3)
N1-Cu1-P1	124.6(1)	125.(1)	124.9(1)
N2-Cu1-P1	127.3(1)	125.(1)*	123.4(1)
N3-Cu1-P1	124.0(1)	125.(1)*	127.5(1)
N1-Cu1-N2	89.4(1)	90.3(1)	89.6(1)
N1-Cu1-N3	90.6(1)	90.3(1)*	91.1(1)
N2-Cu1-N3	89.8(1)	90.3(1)*	89.1(1)
P1-Cu1-C16/C6	178.0(0)	180.0(0)	177.6(0)

* Die Bindungslängen und -winkel sind aufgrund einer dreizähligen Drehachse symmetrieäquivalent (N1 = N2 = N3);

^a Werte entnommen aus Literatur.⁴⁸

Zur weiteren Erhöhung der sterischen Hinderung des monodentaten Liganden und somit der Rigidität des Komplexes wurde Trimesitylphosphin (P(Mes)₃) als potentieller monodentater Ligand untersucht.



Schema 3.3.3.1.2: Gescheiterte Synthese des $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{Mes})_3)]\text{PF}_6$.

Dabei konnte das Produkt jedoch nicht rein isoliert werden. Die erhaltenen Produktmischungen zeigen bei längerer Lagerung in Dichlormethan (z.B. bei Kristallisations-Versuchen) rasch eine Grünfärbung der Lösung, welche wahrscheinlich auf eine durch Oxidation (Cl-Abstraktion aus DCM) gebildete Cu(II)-Spezies zurückzuführen ist. Darüber hinaus wurden je nach Aufarbeitung Produkt-Mischungen isoliert, die verschiedene Lumineszenzen zeigten und inhomogen waren. Eine Analyse der Mischungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zeigt zwei Signalsätze, wobei die Signale des freien $\text{P}(\text{Mes})_3$ eine deutlich höhere Intensität haben als jene der tpym-Cu(I)-Spezies (Abb. 3.3.3.1.4).

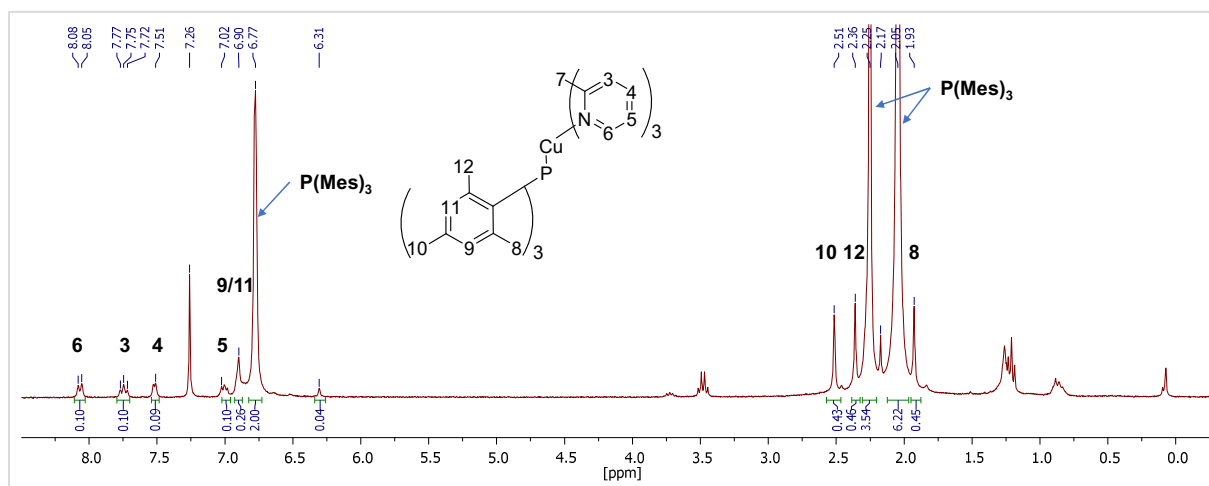


Abb. 3.3.3.1.4: ^1H -NMR-Spektrum der Produktmischung von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{Mes})_3)]\text{PF}_6$ und $\text{P}(\text{Mes})_3$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K).

Dennoch konnte das Produkt mittels ESI^+ -Massenspektrometrie mit einer Häufigkeit von 17 % nachgewiesen werden. Der Basispeak und ein weiterer Peak mit einer Häufigkeit von 87 % konnten den Fragmenten $[\text{Cu}(\text{tpym})]^+$ und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{MeCN})]^+$ zugeordnet werden, was ebenfalls für eine geringe Stabilität der Verbindung im Vergleich zu **56** und **57** spricht.

Ein Blick in die Literatur stützt diese Beobachtung. So können für $\text{P}(\text{Mes})_3$ als Ligand nur wenige veröffentlichte Cu(I)-Komplexe gefunden werden. In der Regel handelt es sich bei diesen Cu(I)-Komplexen auch um Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{P}(\text{Mes})_3)]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Grund hierfür ist die starke sterische Abschirmung des Cu(I)-Atoms, welche bei Cu(I)-Halogeniden z.B. die Ausbildung

von dimeren oder tetrameren Strukturen verhindert, während für Phosphine wie $P(oTol)_3$ mit $CuBr$ dimere Strukturen bekannt sind.^{62–65} Eine Quantifizierung dieses Sachverhalts kann über die TOLMAN-Kegelwinkel der entsprechenden Phosphine erfolgen. Der TOLMAN-Kegelwinkel ist ein Maß für die Größe und sterische Abschirmung von Phosphin-Liganden und ergibt sich aus einem Kegel, den ein Metall-Zentrum mit dem Phosphin-Liganden über all seine Substituenten und deren Reste aufspannt.⁶⁶

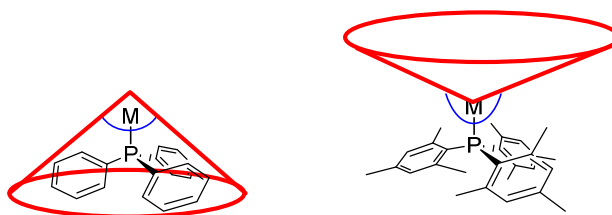


Abb. 3.3.3.1.5: Schematische Darstellung des TOLMAN-Kegelwinkels für PPh_3 ($\theta = 145^\circ$) und $P(Mes)_3$ ($\theta = 212^\circ$).⁶⁶

Sind die Reste des Phosphin-Liganden sterisch sperrig, so ergibt sich ein stumpferer Winkel, umgekehrt führen kompakte Reste am Phosphin, wie Methyl-Gruppen zu spitzen Winkeln. Für $P(Mes)_3$ wird folglich ein deutlich größerer TOLMAN-Winkel von $\theta = 212^\circ$ im Vergleich zu $P(oTol)_3$ ($\theta = 194^\circ$) oder PPh_3 ($\theta = 145^\circ$) erhalten. Da der TOLMAN-Winkel in Korrelation zu der Dissoziationsrate (großer Winkel = hohe Dissoziation in Lösung) des Liganden in Lösung steht, kann auch die geringe Stabilität des möglicherweise gebildeten Komplexes in Lösung erklärt werden. Bei Dissoziation in Lösung kann folglich die freie Koordinationsstelle des Fragments $[Cu(Tripod)]PF_6$ wieder durch Acetonitril-Moleküle besetzt werden, das $P(Mes)_3$ liegt frei in Lösung vor.

3.3.3.2 Quantenchemische Rechnungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen zu Verbindungen **56**, **57** und **58** präsentiert. Die Rechnungen wurden von MARIUS KLEIN (AK SUNDERMEYER) durchgeführt. Als Funktional wurde PBE⁶⁷ und als Basissatz def2-TZVPP^{68,69} verwendet. Die Optimierung der S_0 - und T_1 -Zustände wurde mittels *DFT*-, der S_1 -Zustand mit *TD-DFT*-Methoden berechnet.

Zunächst wurde durch die Optimierung unterschiedlicher S_0 -Strukturen von **56**, bei denen die Orientierung der Toly-Gruppen variiert wurde untersucht, welche der Orientierungen der Toly-Gruppen die niedrigste Energie aufweist. Da die Energien der Konformere ähnlich waren wurde in guter Näherung angenommen, dass die erhaltene Molekülstruktur im Kristall der S_0 -Struktur entspricht.

Die Abwinklung α der monodentaten Liganden entlang der Achse C16-Cu1-P1 wurde durch eine Studie, bei der schrittweise die Alkyl-Kette verlängert wurde, untersucht (Me, Et, n Pr). Hierbei zeigte sich, dass die Unterschiede bei der strukturellen Verzerrung zwischen n -Propyl- und n -Butyl-Gruppen vernachlässigbar sind, weshalb die Rechnungen mit n -Butyl-Gruppen abgebrochen wurden. Die Rechnung mit n -Propyl-Gruppen soll hier stellvertretend verwendet werden.

Darüber hinaus weisen die berechneten Komplex-Kationen $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{oTol})_3)]^+$, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]^+$ und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(n\text{PrPh})_3)]^+$ weitestgehend ähnliche Eigenschaften hinsichtlich der Lage der am Übergang beteiligten Grenzorbitale und strukturellen Verzerrungen auf, sodass eine exemplarische Diskussion an $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{oTol})_3)]$ erfolgen soll.

Zunächst soll eine Diskussion der drei optimierten Zustände S_0 , T_1 und S_1 des Komplex-Kations $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{oTol})_3)]^+$ stellvertretend für die drei Verbindungen **56**, **57** und **58** erfolgen. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel aller in diesem Kapitel besprochenen Komplex-Kationen finden sich in den Tabellen 3.3.3.2.1 und 3.3.3.2.2.

Im Wesentlichen werden die gleichen Verzerrungen beobachtet, welche bereits durch GNEUSS *et al.* für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ und $[\text{CuI}(\text{tpym})]$ ausgiebig besprochen wurden (Abb. 3.3.3.2.1).^{47,48}

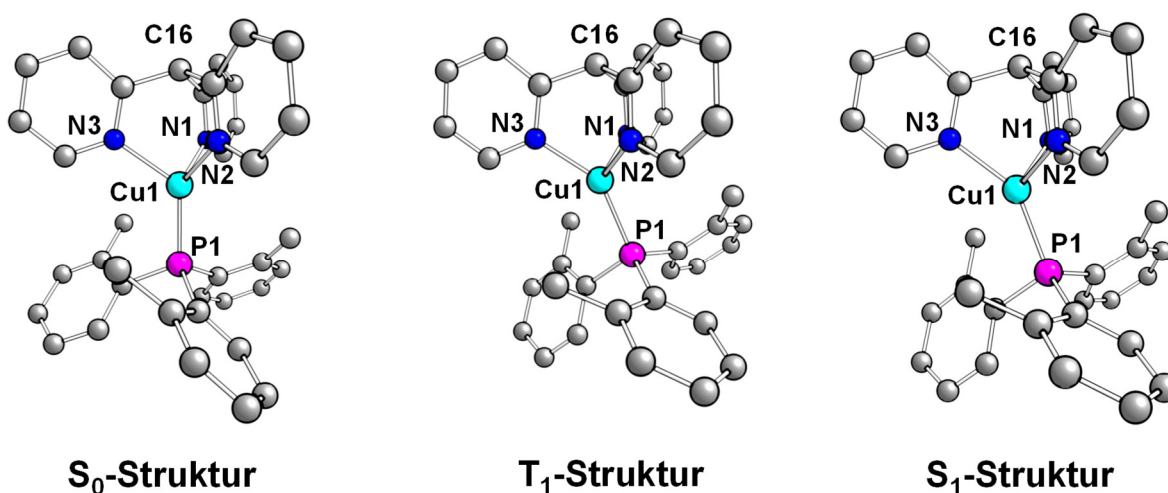


Abb. 3.3.3.2.1: Optimierte S_0 , T_1 - und S_1 -Strukturen für $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{oTol})_3)]^+$. Die Berechnung erfolgte mittels *DFT*- und *TD-DFT*-Methoden (PBE/def2-TVZPP). Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Zunächst kippt der im S_0 -Zustand nahezu linear gebundene ($C16-Cu1-P1 = 179.9^\circ$), monodentate Phosphin-Ligand im angeregten Zustand ab. Die Abwinklung α des Liganden ist dabei im T_1 -Zustand etwas geringer ($\alpha = 21.2^\circ$) als im S_1 -Zustand ($C16-Cu1-P1 = 23.4^\circ$), wobei der Unterschied von 1.2° vernachlässigbar ist. Die Abwinklung α scheint sich im T_1 -Zustand zwischen $[Cu(tpym)(P(oTol)_3)]^+$ ($\alpha = 21.2^\circ$) und $[Cu(tpym)(P(EtPh)_3)]^+$ ($\alpha = 21.9^\circ$) kaum zu verändern, nimmt dann jedoch bei $[Cu(tpmy)(P(nPr)_3)]^+$ ($\alpha = 19.3^\circ$) ab. Die Abwinklung im S_1 -Zustand unterscheiden sich im Vergleich dazu kaum ($\alpha = 22.4-23.2^\circ$). Auch die Abwinklung des S_0 -Zustands zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen **56**, **57** und **58** ($\alpha = 0.1-0.2^\circ$).

Tab. 3.3.3.2.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die S_0 -, T_1 - und S_1 -Strukturen von $[Cu(tpym)(PPh_3)]^+$ und $[Cu(tpym)(P(oTol)_3)]^+$.

	$[Cu(tpym)(PPh_3)]^+$			$[Cu(tpym)(P(oTol)_3)]^+$		
	S_0	T_1	S_1	S_0	T_1	S_1
Cu1-N1	2.062	1.962	2.068	2.070	2.084	2.204
Cu1-N2	2.062	2.021	2.003	2.070	1.972	2.064
Cu1-N3	2.061	2.057	2.091	2.071	2.029	2.034
Cu1-P1	2.178	2.244	2.253	2.199	2.268	2.264
N1-Cu1-P1	124.5	155.2	156.3	124.9	113.4	115.2
N2-Cu1-P1	124.7	103.6	104.9	124.8	144.9	147.3
N3-Cu1-P1	124.6	106.3	107.2	124.9	110.2	109.6
C16-Cu1-P1	179.9	147.5	147.7	179.9	158.8	157.6

Tab. 3.3.3.2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die S_0 -, T_1 - und S_1 -Strukturen von $[Cu(tpym)(P(EtPh)_3)]^+$ und $[Cu(tpym)(P(nPrPh)_3)]^+$.

	$[Cu(tpym)(P(EtPh)_3)]^+$			$[Cu(tpym)(P(nPrPh)_3)]^+$		
	S_0	T_1	S_1	S_0	T_1	S_1
Cu1-N1	2.069	2.118	2.058	2.069	2.135	2.068
Cu1-N2	2.070	1.973	2.221	2.070	1.986	2.028
Cu1-N3	2.072	2.017	2.027	2.072	1.999	2.210
Cu1-P1	2.203	2.275	2.259	2.204	2.260	2.264
N1-Cu1-P1	125.0	114.1	116.1	124.9	117.0	113.7
N2-Cu1-P1	124.7	145.5	147.8	124.8	142.6	148.5
N3-Cu1-P1	125.0	109.3	108.0	124.9	109.7	110.3
C16-Cu1-P1	179.8	158.1	156.8	179.9	160.7	156.9

Einhergehend mit der Abwinklung α des monodentaten Liganden entlang der Cu1-P1-Bindung, verzerrt sich auch die Koordination des Cu(I)-Atoms durch den Liganden tpym, was sich in Streckungen und Stauchungen der Cu-N-Bindungslängen äußert. Sind die Cu-N-Bindungslängen im S_0 -Zustand noch etwa gleich lang (Cu-N \approx 2.070 Å), erfahren zwei der Bindungen in den angeregten Zuständen eine Verkürzung (T_1 : Cu1-N2 1.972 Å, Cu1-N3 2.029 Å; S_1 : Cu1-N2 2.064 Å, Cu1-N3 2.034 Å), während die dritte eine Verlängerung erfährt (T_1 : Cu1-N1 2.084 Å; S_1 : Cu1-N1 2.204 Å). Darüber hinaus erfährt die Cu1-P1-Bindung eine geringfügige Verlängerung von Cu1-P1(S_0) = 2.199 Å auf Cu1-P1(T_1) = 2.268 Å bzw. Cu1-P1(S_1) = 2.264 Å.

Die Verzerrung der Struktur bei Anregung kann auf den JAHN-TELLER-Effekt (JT-Effekt) zurückgeführt werden. Durch den MLCT-Übergang wurde Cu(I) formal zu Cu(II) oxidiert und der Komplex erfährt eine JT-Verzerrung. Dies ist in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 3.2 diskutierten Literatur^{2,5,36–41} und wurde ebenfalls für [Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆ darauf zurückgeführt.⁴⁸

Ein Vergleich der berechneten T_1 -Zustände der Komplex-Kationen [Cu(tpym)(PPh₃)]⁺, [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]⁺, [Cu(tpym)(P(EtPh)₃)]⁺ und [Cu(tpym)(P(*n*PrPh)₃)]⁺ mit den S_0 -Zuständen der jeweiligen Verbindung zeigt, dass sich die Abwinklung α durch Verwendung von alkylsubstituierten Triarylphosphinen effektiv verringern lässt (PPh₃: 32.5°; P(*n*PrPh)₃: 19.3°) (Abb. 3.3.3.2.2).

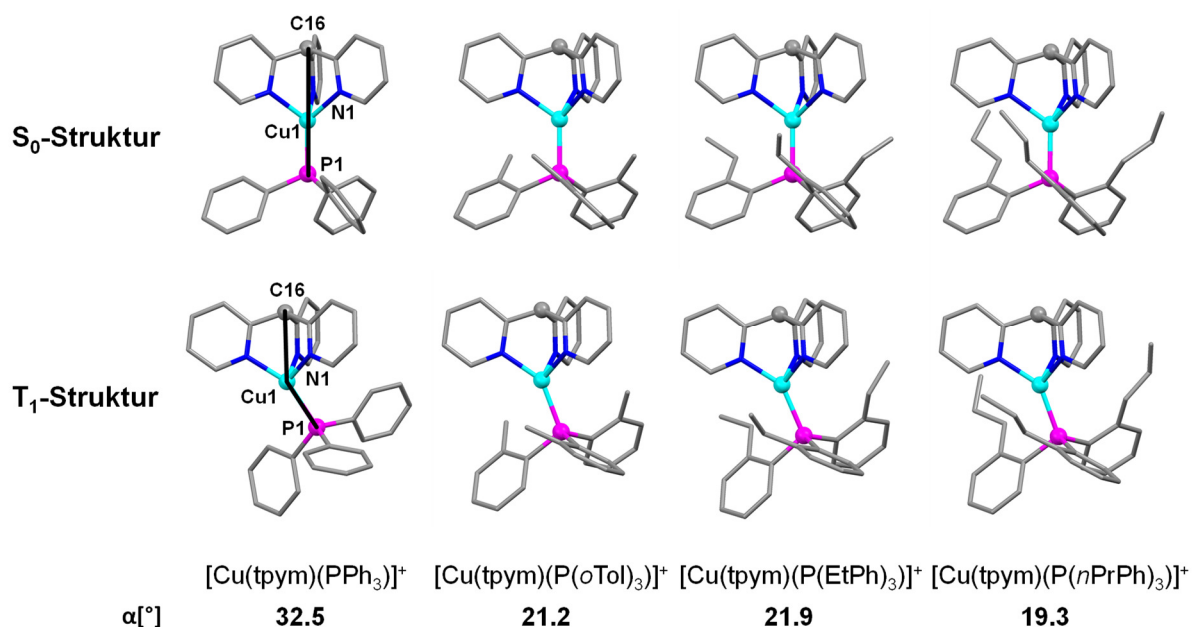
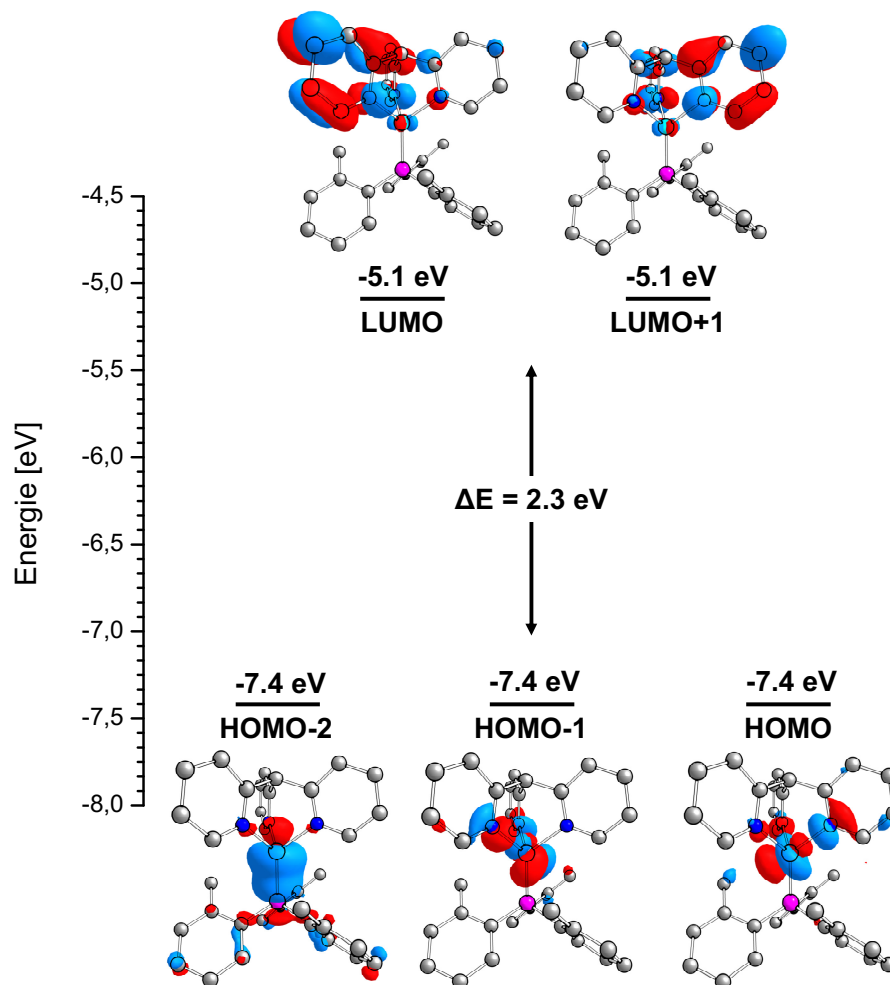


Abb. 3.3.3.2.2: Gegenüberstellung der S_0 - und T_1 -Zustände der vier Komplex-Kationen. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Abwinklung im T_1 -Zustand, mit zunehmender Alkyl-Kettenlänge. Gleichzeitig nimmt die Abschirmung des Cu(I)-Zentrums mit zunehmender Alkyl-Kettenlänge zu (PBE/def2-TZVPP).

Gleichzeitig führt die Orientierung der Alkyl-Gruppen zwischen die Pyridin-Ringe zu einer effektiven Abschirmung des Cu(I)-Atoms im angeregten Zustand. Die Abschirmung nimmt dabei mit zunehmender Alkyl-Kettenlänge zu, was sich vor allem in Lösung anhand einer deutlich gesteigerten Quantenausbeute bemerkbar machen sollte.

Das in Schema 3.3.3.2.1 abgebildete Energieniveauschema weist ebenfalls hohe Ähnlichkeit mit jenem von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$ auf.⁴⁸



Schema 3.3.3.2.1: Energieniveauschema von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ der Grenzorbitale, sowie die entsprechenden Molekülorbitale im Grundzustand S_0 (PBE/def2-TVZPP).

Die drei höchsten besetzten Orbitale HOMO-2, HOMO-1 und HOMO sind näherungsweise entartet (Abb. 3.3.3.2.3). Die Lokalisierung der HOMOs befindet sich hauptsächlich auf dem Cu(I)-Atom, dem bindenden Phosphor-Atom des monodentaten Liganden und den bindenden Stickstoff-Atomen des tpym. Gleichzeitig sind die beiden niedrigsten unbesetzten Orbitale LUMO und LUMO+1 ebenfalls entartet. Das LUMO ist dabei immer auf zwei der drei Pyridin-Ringe, sowie geringfügig auf den bindenden Stickstoffatomen lokalisiert. Dem HOMO-LUMO-Übergang

kann somit ein starker MLCT-Charakter zugesprochen werden. Eine andere wichtige Konsequenz der räumlich gut getrennten Molekülorbitale ist ein geringes Austauschintegral zwischen den ungepaarten Elektronen im angeregten Zustand und somit eine geringe Energiedifferenz zwischen dem T_1 - und dem S_1 -Zustand ($\Delta E(S_1-T_1)$) aufgrund des hohen MLCT-Charakters.

3.3.3.3 Photophysikalische Messungen

In diesem Abschnitt erfolgt die Diskussion der photophysikalischen Messungen der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{o}\text{Tol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (**57**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{n}\text{BuPh})_3)]\text{PF}_6$ (**58**). Als Vergleichssubstanzen werden hierbei $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ und $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{AsPh}_3)]\text{PF}_6$ herangezogen, welche als Stammverbindungen bzw. Derivat ähnliche Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der Ähnlichkeit der Ergebnisse der drei Verbindungen **56**, **57** und **58** wird sich die Diskussion vorrangig auf Komplex **56** beziehen.

Die Messungen der photophysikalischen Eigenschaften erfolgte, wie auch in Kapitel I durch ALEXANDER SCHINABECK aus der Arbeitsgruppe YERSIN an der Universität Regensburg.

Für die drei Verbindungen **56**, **57** und **58** wurden Emission-Spektren im Pulver, in einer PMMA-Matrix (~ 1 wt% Emitter) und in einer Dichlormethan-Lösung bestimmt, sowie die Lebensdauern τ und die Quantenausbeute Φ_{PL} in der jeweiligen Umgebung. Die Daten der Messungen sowie die daraus bestimmten radiativen und nicht-radiativen Raten sind in Tabelle 3.3.3.3.1 zusammengefasst.

Abbildung 3.3.3.3.1 zeigt auf der linken Seite die normierten Pulver-Emissionsspektren der drei Verbindungen **56**, **57** und **58**. Die Emissionsmaxima λ_{max} der drei Verbindungen liegen mit 452 nm (**58**), 454 nm (**57**) und 458 nm (**56**) im tiefblauen Bereich. Der Einfluss der Alkyl-Gruppen auf die Emission ist eher gering, was sich in den geringen Blauverschiebungen der Emission äußert. Gleichzeitig bedeutet dies eine nur schwache Beteiligung des monodentaten Phosphin-Liganden an den am Übergang beteiligten Grenzorbitale, wodurch der hohe MLCT-Charakter der Anregungspfade untermauert wird.

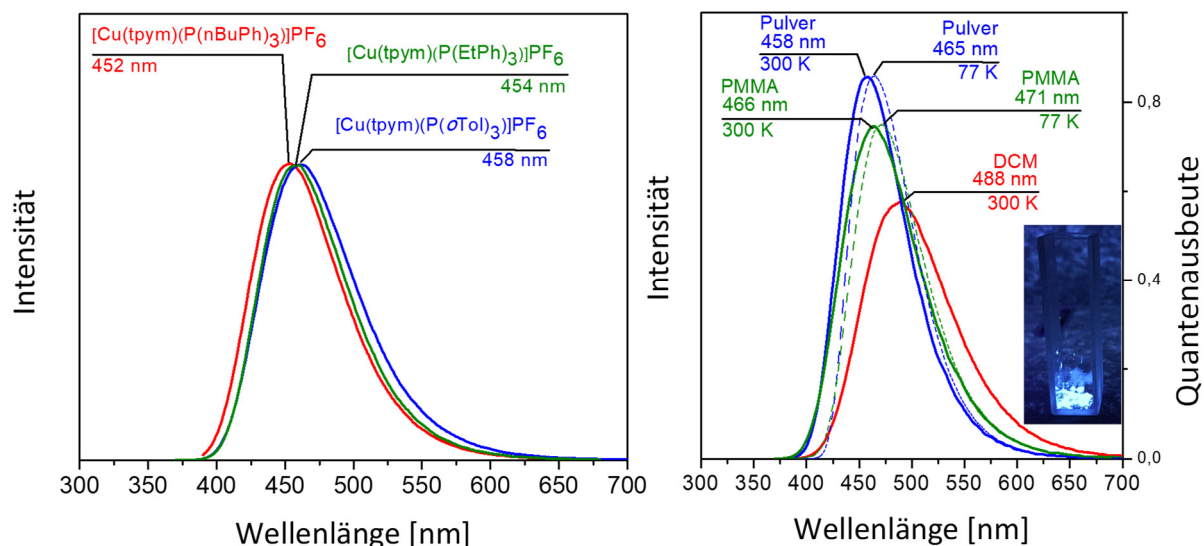


Abb. 3.3.3.3.1: Pulver-Emissionspektren der Verbindungen **56**, **57** und **58** (links), sowie die Emissionsspektren von **56** im Pulver, in einer PMMA-Matrix und in Dichlormethan-Lösung bei 77 K und 300 K (rechts) ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$).

Auf der rechten Seite von Abbildung 3.3.3.3.1 sind die Emissionsspektren von Verbindung **56** in unterschiedlichen Medien, bei den Temperaturen 77 K und 300 K abgebildet. Sowohl die Pulver-Emissionsspektren als auch die Spektren der PMMA-Matrix zeigen eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen der Probe auf 77 K, ein typisches Verhalten von TADF-Emitter-Materialien. Darüber hinaus wird ebenfalls eine Rotverschiebung der Emission mit abnehmender Rigidität der Umgebung gemessen. Dementsprechend liegen die Emissionsmaxima λ_{max} der Pulver-Messung bei 458 nm, der PMMA-Matrix bei 466 nm und die Messung in Lösung bei 488 nm. Die Rotverschiebung der Emission wird dabei durch die chemische Umgebung des Emitters bewirkt. Der Grad der Verzerrung des Emitter-Moleküls nach elektronischer Anregung ist stark abhängig von der Rigidität der Umgebung. Dementsprechend ist die Verzerrung des Emitters in einer kristallinen Umgebung oder im Pulver deutlich geringer, als in Lösung. Je stärker sich die Moleküle verzerren, desto weiter verschiebt sich die Emission in den roten Bereich, aufgrund abnehmender Energie des Zustands. Daraus ergibt sich in der Regel eine Rotverschiebung der Emission in der Reihe $\lambda_{\text{max}} (\text{Kristall}) < \lambda_{\text{max}} (\text{Pulver}) < \lambda_{\text{max}} (\text{Polymer}) < \lambda_{\text{max}} (\text{Lösung}) < \lambda_{\text{max}} (\text{Gasphase})$.

Ein Vergleich der photophysikalischen Messwerte bei 300 K von **56** mit der Stammverbindung $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh})_3]\text{PF}_6$ offenbart die deutlich gesteigerte Effizienz. Neben einer Verdopplung der Quantenausbeute Φ_{PL} im Pulver auf 0.86 ($[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh})_3]\text{PF}_6$: 0.43), konnten auch deutliche Steigerungen in PMMA-Matrix von $\Phi_{\text{PL}} = 0.07$ auf 0.75 beobachtet werden, was einer Erhöhung um mehr als Faktor 10 entspricht. Noch deutlicher ist die Erhöhung der Quantenausbeute in Lösung. $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh})_3]\text{PF}_6$ zeigte in Lösung nur eine minimale Quantenausbeute Φ_{PL} von weniger als 0.01. Durch die Optimierung der Substanz werden nun Quantenausbeuten von $\Phi_{\text{PL}} =$

0.58 in Lösung erhalten. Im Vergleich mit einigen der effizientesten Cu(I)-Emittern zeigt sich das große Potential der Verbindungsklasse um Komplex **56** (Abb. 3.3.3.2). So weist Verbindung **56** mit Quantenausbeuten Φ_{PL} von 0.58 in Lösung und 0.75 in Polymer-Matrix, sowie 0.86 im Pulver sehr hohe Werte auf, welche durchaus konkurrenzfähig gegenüber den besten Cu(I)-Emittern aktuell ist.^{70–75}

	[Cu(PNP)]₂	[CuI(dtpb)]	[(CuI)₂(^tBuPyPPH₂)(PPh₃)₂]	[Cu(tpym)(P(<i>o</i>Tol)₃)]PF₆
Φ_{PL} (Pulver) =	-	0.59	0.91	0.86
Φ_{PL} (PMMA) =	-	0.63	0.84	0.75
Φ_{PL} (Lösung) =	0.68	0.60	0.07	0.58

Abb. 3.3.3.2: Vergleich von [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ (**56**, blau) mit den effizientesten Cu(I)-Emittern aktuell. Die Quantenausbeute von [Cu(PNP)]₂ in Lösung (rot) stellt den bisherigen Weltrekord für Cu(I)-Emitter dar.^{70–72,76}

Eine weitere Steigerung der Quantenausbeute in Lösung wird für Verbindung [Cu(tpym)(P(*n*BuPh)₃)]PF₆ (**58**) beobachtet. Durch die nochmals deutlich erhöhte Abschirmung des Cu(I)-Atoms wurde bei 300 K eine Quantenausbeute Φ_{PL} in Lösung von 0.76 gemessen. **Dies stellt den aktuell höchsten Wert für die Quantenausbeute eines Cu(I)-Emitters in Lösung dar.** In vielen Fällen markiert der Wert für die Quantenausbeute Φ_{PL} in Lösung einen Minimalwert für den jeweiligen Cu(I)-Emitter. Da der Komplex in Lösung quasi isoliert und ohne Bewegungseinschränkung durch das ihn umgebende Umfeld vorliegt, sind die nicht-radiativen Desaktivierungen durch Verzerrung des Komplexes in Lösung maximal. Ebenso führen Reaktionen, Stöße mit den umgebenden Molekülen und *Exciplex*-Bildung zu einer weiteren Desaktivierung angeregter Zustände.^{36,37} Geringe oder fehlende Lumineszenz in Lösung kann ebenso ein Hinweis auf Dissoziation des Cu(I)-Emitters in Lösung sein.⁷¹ Somit kann die Quantenausbeute in Lösung als Maßstab für die minimale Effizienz eines einzelnen Emitter-Moleküls gelten.

Etwas kontraintuitiv in diesem Zusammenhang mag die vergleichsweise geringe Quantenausbeute von Verbindung **58** bei 300 K im Pulver erscheinen, welche nur $\Phi_{\text{PL}} = 0.55$ beträgt, zumal die Quantenausbeute in PMMA-Matrix ($\Phi_{\text{PL}} = 0.70$) und in Lösung ($\Phi_{\text{PL}} = 0.76$) deutlich ansteigt. Hierbei kommt ein Nebeneffekt der geringen Verzerrung von **58** bei Anregung zum Tragen. Normalerweise eignen sich Pulverproben nicht sehr gut, um Lumineszenz-Verhalten von Emitter-

Materialien zu bestimmen, da intermolekularer Energietransfer zu anderen Molekülen bzw. Verunreinigungen einen negativen Einfluss auf das Emissions-Verhalten hat. Dieses Verhalten führt bei Triplett-Emittern wie $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ z.B. zu sehr geringen Quantenausbeuten im Pulver.^{77,77–81} Bei Cu(I)-Komplexen führt die Struktur-Verzerrung bei Anregung zu einer Absenkung der Energie der angeregten Zustände. Diese Absenkung entsteht durch die Zunahme der Ligandfeldstabilisierungsenergie (LFSE) von der tetraedrischen (LFSE = 0 Dq) zur quadratisch-planaren Geometrie (LFSE = -10.5 Dq). Diese Absenkung ist dabei so hoch, dass die Resonanz-Bedingungen für den Energie-Transfer zu naheliegenden Emitter-Molekülen oder Fremdmolekülen (Verunreinigungen) nicht mehr erfüllt werden und kein Energie-Transfer mehr stattfinden kann. Der angeregte Zustand befindet sich somit in einer energetischen Falle auf dem Emitter-Molekül und kann durch Emission relaxiert werden.^{15,41,77,79–82} Dieser Effekt, welcher in Abbildung 3.3.3.3 schematisch abgebildet ist, wird als *exciton self-trapping effect* bezeichnet und ermöglicht bei Cu(I)-Emittern nicht nur eine Untersuchung der Emission-Eigenschaften im Pulver, sondern auch die temperaturabhängige Messung von Emissions-Eigenschaften.^{83–85}

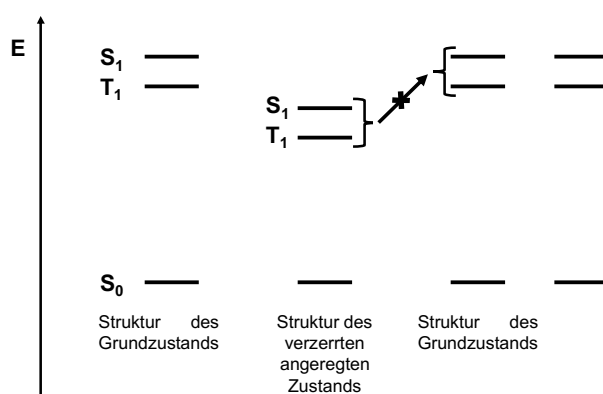


Abb. 3.3.3.3: Schematische Darstellung des *exciton self-trapping effects* in Festkörper-Proben (100 % Emitter-Material) von Cu(I)-Komplexen. Durch die MLCT-Anregung findet eine energetische Absenkung der angeregten Zustände statt, die Resonanz-Energie-Übertragungen zu anderen Emitter-Molekülen oder Fremd-Molekülen (Verunreinigungen) unterbindet.⁸⁵

Die in Abschnitt 3.3.3.2 beschriebene, geringe Abwinklung der monodentaten Liganden und damit die geringe strukturelle Verzerrung der beiden Verbindungen $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (**57**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(n\text{BuPh})_3)]\text{PF}_6$ (**58**) führt dazu, dass die angeregten Zustände energetisch weniger stark abgesenkt werden. Hierdurch wird der *exciton self-trapping effect* deaktiviert und die nunmehr stattfindenden Energie-Transfers zu anderen Emittern und Fremdmolekülen (Verunreinigungen) führen zu einer Abnahme der Quantenausbeute bei hohen Emitter-Konzentrationen (Pulver und auch PMMA). Erstaunlicherweise scheint auch in Polymer-Matrix ein ähnlicher Effekt für eine Verringerung der Quantenausbeute mit zunehmender sterischer Hinderung des monodentaten Liganden zu sorgen. Dort nimmt die Quantenausbeute in der Reihe **56** über **57** hin zu **58** ab

($\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{56}) = 0.75$, $\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{57}) = 0.72$, $\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{58}) = 0.70$). Da die lokale Emitter-Konzentration in Lösung eher gering ist, finden keine Energie-Transfers statt und dementsprechend kein Quenching der angeregten Zustände. Aus diesem Grund kann in Lösung ein deutlicher Anstieg der Quantenausbeute verglichen mit den Pulver- oder PMMA-Proben beobachtet werden ($\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{56}) = 0.58$ zu $\Phi_{\text{PL}}(\mathbf{58}) = 0.76$).

Tabelle 3.3.3.3.1: Zusammenfassung der photophysikalischen Daten von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tTol})_3)]\text{PF}_6$ **56**, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ **57** und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tBuPh})_3)]\text{PF}_6$ **58**. Zum Vergleich werden die Messdaten von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ herangezogen.⁴⁸

		[Cu(tpym)(PPh₃)]PF₆^[48]	56	57	58
Pulver	$\lambda_{\text{max}}(300\text{ K})^a$ [nm]	466	458	454	452
	$\tau(300\text{ K})$ [μs]	14	12	10	11
	$\Phi_{\text{PL}}(300\text{ K})^b$	0.43	0.86	0.51	0.56
	$k_r(300\text{ K})^c$ [s^{-1}]	$3.1 \cdot 10^4$	$6.6 \cdot 10^4$	$5.1 \cdot 10^4$	$5.1 \cdot 10^4$
	$k_{\text{nr}}(300\text{ K})^d$ [s^{-1}]	$4.1 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^4$	$4.9 \cdot 10^4$	$4.0 \cdot 10^4$
	$\lambda_{\text{max}}(77\text{ K})^a$ [nm]	478	465	476	453
	$\tau(77\text{ K})$ [μs]	26	21	20	18
	$\Phi_{\text{PL}}(77\text{ K})^b$	-	0.90	-	0.83
	$k_r(77\text{ K})^c$ [s^{-1}]	-	$4.3 \cdot 10^4$	-	$4.6 \cdot 10^4$
	$k_{\text{nr}}(77\text{ K})^d$ [s^{-1}]	-	$4.8 \cdot 10^3$	-	$9.4 \cdot 10^3$
PMMA	$\lambda_{\text{max}}(300\text{ K})^a$ [nm]	470	466	471	467
	$\tau(300\text{ K})$ [μs]	-	15	15	15
	$\Phi_{\text{PL}}(300\text{ K})^b$	0.07	0.75	0.72	0.70
	$k_r(300\text{ K})^c$ [s^{-1}]	-	$5.0 \cdot 10^4$	$4.8 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^4$
	$k_{\text{nr}}(300\text{ K})^d$ [s^{-1}]	-	$1.7 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^4$
	$\lambda_{\text{max}}(77\text{ K})^a$ [nm]	-	471	481	475
	$\tau(77\text{ K})$ [μs]	-	27	30	27
DCM	$\lambda_{\text{max}}(300\text{ K})^a$ [nm]	-	488	495	488
	$\tau(300\text{ K})$ [μs]	-	10	10	13
	$\Phi_{\text{PL}}(300\text{ K})^b$	$<< 0.01$	0.58	0.55	0.76
	$k_r(300\text{ K})^c$ [s^{-1}]	-	$5.8 \cdot 10^4$	$5.5 \cdot 10^4$	$5.8 \cdot 10^4$
	$k_{\text{nr}}(300\text{ K})^d$ [s^{-1}]	-	$4.2 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^4$

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 , ^c = für die radiative Rate gilt: $k_r(T) = \Phi_{\text{PL}}/\tau(T)$, ^d = für die nicht-radiative Rate gilt: $k_{\text{nr}}(T) = (1 - \Phi_{\text{PL}})/\tau(T)$.

Gleichzeitig nehmen die nicht-radiativen Raten kontinuierlich ab von **56** nach **58** ($k_{nr}(\mathbf{56}) = 4.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{nr}(\mathbf{58}) = 1.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) bei gleichbleibenden radiativen Raten ($k_r = 5.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ – $5.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). Das bedeutet, dass die generierten angeregten Zustände von **56** nach **58** effektiver durch Emission relaxiert werden und weniger Verlust durch nicht-radiative Prozesse auftritt. Dies ist ebenfalls ein eindeutiges Anzeichen für eine Steigerung der Effizienz des Emitters mit zunehmender Abschirmung des Cu(I)-Atoms und abnehmender Verzerrung der Struktur bei Anregung.

Bei der Betrachtung der radiativen Raten von **58** in Tabelle 3.3.3.3.1 zeigt sich zudem, dass die radiativen Raten vom Feststoff ($k_r = 5.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) zur Lösung ($k_r = 5.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) zunehmen, was ebenfalls ein Beweis für die höhere Effizienz des Emitters in Umgebungen mit geringerer Rigidität ist. Bei **56** zeigt sich dem hingegen ein für Cu(I)-Komplexe typisches Verhalten, bei dem die radiativen Raten mit abnehmender Rigidität der Umgebung abnehmen, während die nicht-radiativen Raten zunehmen.^{47–49,72}

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Messdaten von **57** nur unter Vorbehalt diskutiert werden können, da die Verbindung im Pulver und in Lösung ein sehr schnelles Photolumineszenz-Quenching durch Luftsauerstoff zeigte. Bei der Handhabung von Verbindung **57** wurde beobachtet, dass die Lumineszenz bei Kontakt mit Luftsauerstoff erlischt, jedoch bei dem Darüberleiten eines Stickstoff-Stroms sofort wieder in voller Stärke auftrat. Dies ist vermutlich auf eine gesteigerte Permeation der Gase durch den Festkörper aufgrund einer poröseren Struktur verglichen mit **56** zu erklären. Das Photolumineszenz-Quenching durch Sauerstoff ist ein bekanntes Phänomen.^{86–88}

Um zu klären, ob es sich bei den Verbindungen um TADF-Emitter-Materialien oder Emitter-Materialien mit kombinierter Emission (TADF + Phosphoreszenz)^{48,89} handelt, wurde an [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ (**56**) die Lebensdauer τ des angeregten Zustands in Abhängigkeit der Temperatur *T* gemessen. Wie bereits in Kapitel I Abschnitt 2.9.5 beschrieben, lassen sich durch Einsetzen der Werte $\tau(\text{I})$ in eine angemessene Fitfunktion die Lebensdauern der Triplett-Subniveaus ($\tau(\text{I})$ – $\tau(\text{III})$), die Nullfeldaufspaltung ($ZFS = \Delta E(\text{III-I})$), sowie die Lebensdauer der Fluoreszenz $\tau(\text{S}_1)$ und die Energiedifferenz zwischen den beiden niedrigsten angeregten Zuständen $\Delta E(\text{S}_1\text{-T}_1)$ bestimmen.

Hierfür wurden ca. 50 Messungen der Lebensdauer τ in einem Temperaturbereich von 1.5 bis 300 K durchgeführt (Abb. 3.3.3.3.4). Die aufgetragenen Werte zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie er für [Cu(tpyo)(AsPh₃)]PF₆ beobachtet wurde.⁴⁸

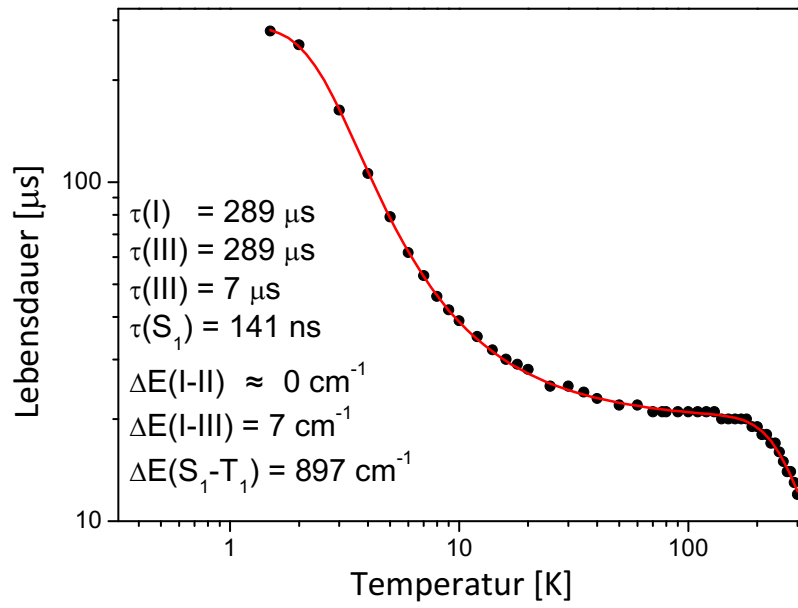


Abb. 3.3.3.3.4: Eine Auftragung der Lebensdauer τ der angeregten Zustände von **56** gegen die Temperatur in einem Bereich von 1.5 K bis 300 K. Die rote Linie stellt die Fitfunktion nach Gleichung 3.3.3.3.1 dar.

Bei 1.5 K sind die beiden unteren Triplett-Subniveaus I und II, die aufgrund ihrer geringen Energiedifferenz ($\Delta E(II-I) < 1 cm^{-1}$) als quasi entartet betrachtet werden, vollständig besetzt. Die Lebensdauer der beiden Niveaus beträgt $\tau(I) = \tau(II) = 289 \mu s$. Bei steigender Temperatur sinkt die Lebensdauer stark ab und erreicht bei 60-70 K ein Plateau mit einer Lebensdauer von $\tau = 20 \mu s$. Bei etwa 190 K sinkt die Lebensdauer erneut ab und erreicht bei 300 K einen Endwert von $\tau = 12 \mu s$. Theoretisch würde die Lebensdauer ab hier noch weiter absinken, bis sie ein weiteres Plateau erreicht. Aus technischen Gründen war eine Messung bei höheren Temperaturen jedoch nicht möglich.

Den Messwerten entsprechend handelt es sich bei der hier untersuchten Verbindung um ein Vier-Zustand-System. Durch Einsetzen der Messwerte $\tau(T)$ in die Fitfunktion der in Kapitel I, Abschnitt 2.9.5 hergeleiteten Gleichung 3.3.3.3.1 für ein Vier-Zustand-System können nun die intrinsischen Lebensdauern der einzelnen Niveaus $\tau(I, II, II)$ und $\tau(S_1)$ bestimmt werden.^{47,85,90}

$$\tau(T) = \frac{1 + \exp\left[-\frac{\Delta E(II-I)}{k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\Delta E(III-I)}{k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1-I)}{k_B T}\right]}{\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_{II}} \exp\left[-\frac{\Delta E(II-I)}{k_B T}\right] + \frac{1}{\tau_{III}} \exp\left[-\frac{\Delta E(III-I)}{k_B T}\right] + \frac{1}{\tau_{S_1}} \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1-I)}{k_B T}\right]}$$

Gleichung 3.3.3.3.1: Funktion für die Lebensdauer eines Vier-Zustand-Systems mit S_1 und T_1 (I, II, III) in Abhängigkeit der Temperatur T (k_B steht für die Boltzmann-Konstante, ΔE beschreibt die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Zuständen).^{47,85,90}

Hierbei werden für die energetisch quasi-entarteten niedrigsten Triplett-Niveaus I und II Lebensdauern von $\tau(I) = \tau(II) = 289 \mu s$ erhalten. Für das oberste Triplett-Niveaus III wird eine deutlich kürzere Lebensdauer $\tau(III) = 7 \mu s$ erhalten. Diese kommt durch eine effektive Spin-Bahn-Kopplung mit dem höherliegenden S_1 -Zustand zustande, wodurch auch die Übergangswahrscheinlichkeit in den S_0 -Zustand signifikant steigt (ISC wird erlaubt) und somit auch die radiativen Raten k_r aus dem Niveau III zunehmen. Eine hohe SOC sowie eine effektive Kopplung zwischen S_1 - und T_1 -Zustand stellen die zentralen Kriterien für effiziente Phosphoreszenz-Emitter dar.^{91,92}

Für die Lebensdauer des S_1 -Zustands und somit der reinen Fluoreszenz wird anhand von Gleichung 3.3.3.3.1 eine Lebensdauer von $\tau(S_1) = 141 ns$ erhalten.

Mit den Werten der Lebensdauern $\tau(I)$, $\tau(II)$, $\tau(III)$ und $\tau(S_1)$ der einzelnen angeregten Zustände lassen sich die Werte für die Nullfeldaufspaltung ($\Delta E(III-I)$), sowie die Energiedifferenz zwischen dem angeregtem Triplett-Zustand T_1 und dem angeregten Singulett-Zustand S_1 bestimmen. Als Wert für die Nullfeldaufspaltung wird $\Delta E(III-I) = 7 cm^{-1}$ erhalten. Dabei handelt es sich, wie bereits bei $[Cu(tpyo)(AsPh_3)]PF_6$, um einen vergleichsweise hohen Wert für einen Cu(I)-Emitter.^{48,71,72,79,93–96}

Für die Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ wurde ein Wert von $897 cm^{-1}$ ermittelt, welcher ca. $100 cm^{-1}$ größer ist als der Wert, der für $[Cu(tpyo)(AsPh_3)]PF_6$ ($780 cm^{-1}$) bestimmt wurde.⁴⁸

Analog zu $[Cu(tpyo)(AsPh_3)]PF_6$ soll im Folgenden der Anteil der Phosphoreszenz sowie der verzögerten Fluoreszenz an der gesamten Intensität der Emission in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Hierfür wird angenommen, dass die Quantenausbeuten $\Phi(S_1)$ und $\Phi(T_1)$ temperaturunabhängig sind und die Besetzung der T_1 - und S_1 -Zustände gemäß einer BOLTZMANN-Verteilung erfolgt.⁹⁴ Mit den in Tabelle 3.3.3.3.2 zusammengefassten Werten kann nun über Gleichungen 3.3.3.3.2 und 3.3.3.3.3 die Berechnung der Anteile an der Gesamtintensität der Emission erfolgen.^{90,94}

$$\frac{I(T_1)}{I_{Total}} = \left[1 + \frac{\Phi_{PL}(S_1)\tau(T_1)}{3\Phi_{PL}(T_1)\tau(S_1)} e^{-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}} \right]^{-1}$$

Gleichung 3.3.3.3.2: Anteil der Phosphoreszenz an der Intensität der Gesamtemission. $I(T_1)$ beschreibt die Intensität der Phosphoreszenz, I_{Total} die Gesamtintensität, $\Phi_{PL}(S_1)$ die Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz, $\Phi_{PL}(T_1)$ die Quantenausbeute der Phosphoreszenz, $\tau(S_1)$ die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands, $\tau(T_1)$ die Lebensdauer des angeregten Triplett-Zustands, $\Delta E(S_1-T_1)$ die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Triplett- und Singulett-Zustand, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur.^{90,94}

$$\frac{I(S_1)}{I_{\text{Total}}} = 1 - \left[1 + \frac{\Phi_{\text{PL}}(S_1)\tau(T_1)}{3\Phi_{\text{PL}}(T_1)\tau(S_1)} e^{-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}} \right]^{-1} = 1 - \frac{I(T_1)}{I_{\text{Total}}}$$

Gleichung 3.3.3.3.3: Anteil der verzögerten Fluoreszenz an der Intensität der Gesamtemission. $I(S_1)$ beschreibt die Intensität der verzögerten Fluoreszenz, $I(T_1)$ die Intensität der Phosphoreszenz, I_{Total} die Gesamt-Intensität, $\Phi_{\text{PL}}(S_1)$ die Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz, $\Phi_{\text{PL}}(T_1)$ die Quantenausbeute der Phosphoreszenz, $\tau(S_1)$ die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands, $\tau(T_1)$ die Lebensdauer des angeregten Triplett-Zustands, $\Delta E(S_1-T_1)$ die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Triplett- und Singulett-Zustand, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur.^{90,94}

Tab. 3.3.3.3.2: Zusammenfassung der verwendeten Werte für die Bestimmung der anteiligen Lumineszenz an der Gesamtemission von **56**.

		Berechnet aus
$\Phi(S_1)$	0.79	$\Phi(S_1) = k_r(S_1) \cdot (k_r(S_1) + k_{nr}(S_1))^{-1}$
$\Phi(T_1)$	0.90	
$\tau(S_1)$ [s]	$1.41 \cdot 10^{-7}$	
$\tau(T_1)$ [s]	$2.0 \cdot 10^{-5}$	
$k_r(S_1)$ [s ⁻¹]	$2.3 \cdot 10^4$	$k_r(S_1) = k_r(S_1 + T_1) - k_r(T_1)$ $= k_r(300 \text{ K}) - k_r(77 \text{ K})$
$k_{nr}(S_1)$ [s ⁻¹]	$6.2 \cdot 10^3$	$k_{nr}(S_1) = k_{nr}(S_1 + T_1) - k_{nr}(T_1)$ $= k_{nr}(300 \text{ K}) - k_{nr}(77 \text{ K})$
$k_r(T_1)$ [s ⁻¹]	$4.3 \cdot 10^4$	
$k_{nr}(T_1)$ [s ⁻¹]	$4.8 \cdot 10^4$	
$\Delta E(S_1-T_1)$ [eV]	0.1112	
k_B [eV·K ⁻¹]	$8.617 \cdot 10^{-5}$	

Werden die in Tabelle 3.3.3.3.2 zusammengefassten Werte über die Gleichungen 3.3.3.3.2 und 3.3.3.3.3 gegen die Temperatur aufgetragen, erhält man bei 300 K eine Zusammensetzung der Emission von 63 % Phosphoreszenz und 37 % TADF (Abb. 3.3.3.3.5).

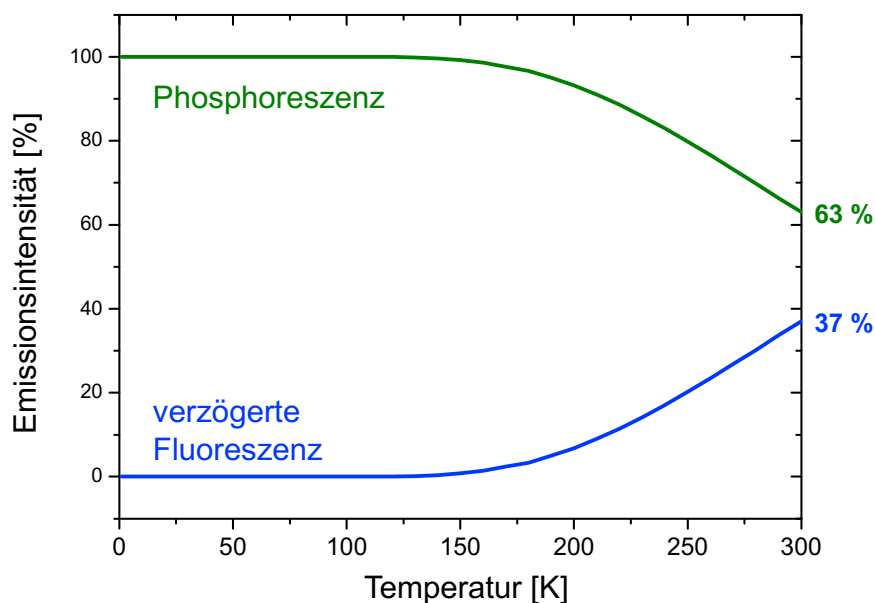


Abb. 3.3.3.5: Anteilige Auftragung der Phosphoreszenz und der verzögerten Fluoreszenz von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**, im Feststoff) an der Gesamtemission in Abhängigkeit der Temperatur.

Zur Berechnung der Lebensdauer der einzelnen radiativen Prozesse (Phosphoreszenz oder TADF) bzw. der kombinierten Emission (Phosphoreszenz + TADF) wird die radiative Lebensdauer τ_r eingeführt. Da die Lebensdauer τ der einzelnen angeregten Zustände stets eine radiative und eine nicht-radiative Komponente enthält, also eine Kombination der Lebensdauer der Emission aus diesem Zustand und der nicht-radiativen Prozesse, kann die Lebensdauer der reinen Emission hierüber nicht bestimmt werden. Die radiative Lebensdauer beschreibt nur die Lebensdauer der radiativen Prozesse (Emission) und berechnet sich über $\tau_r = \frac{1}{k_r} = \frac{\tau}{\Phi_{PL}}$. Für die radiative Lebensdauer der Phosphoreszenz ergibt sich somit ein Wert von $\tau_{r, \text{Phos}} = 23 \mu\text{s}$ und für die TADF von $\tau_{r, \text{TADF}} = 43 \mu\text{s}$. Für die kombinierte Emission (Phosphoreszenz + TADF) wird eine radiative Lebensdauer $\tau_{r, \text{Kombi}} = 15 \mu\text{s}$ erhalten (Abb. 3.3.3.6).

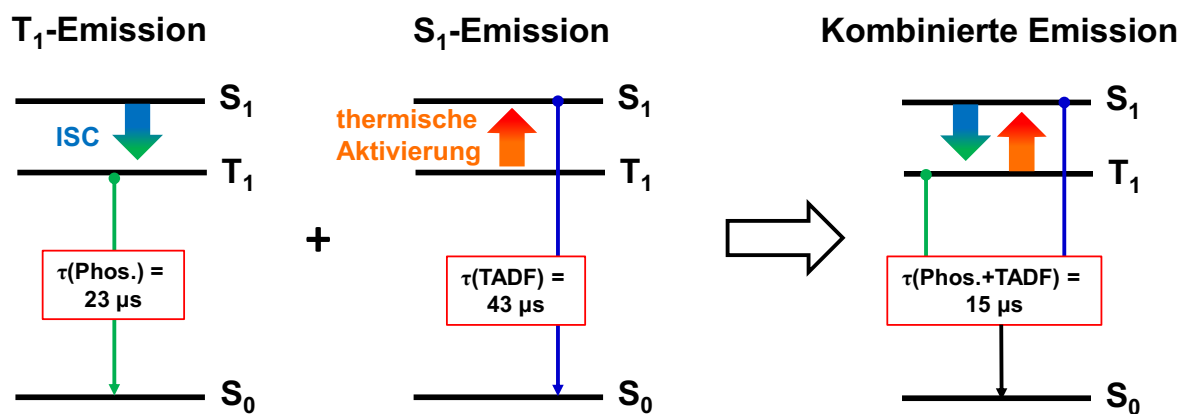


Abb. 3.3.3.6: Schematische Darstellung der Übergänge und Lebensdauern der einzelnen T_1 - und S_1 -Emissionen sowie der kombinierten Emission von **56**.

Ein Novum in diesem Zusammenhang stellt die geringere Lebensdauer der Phosphoreszenz ($\tau_r = 23 \mu\text{s}$) gegenüber der TADF ($\tau_r = 43 \mu\text{s}$) dar. So zeigen vergleichbare Cu(I)-Komplexe mit kombinierter Emission in der Regel eine kürzere Lebensdauer der TADF verglichen mit der Phosphoreszenz.^{89,97} Zu erklären ist dieser Effekt über die deutlich längere Lebensdauer der reinen Fluoreszenz $\tau(S_1) = 141 \text{ ns}$ von **56** (Lit.:⁹⁷ $\tau(S_1) = 40 \text{ ns}$) kombiniert mit einer stärker erlaubten Phosphoreszenz im Vergleich zu literaturbekannten Beispielen (Lit.:⁹⁷ $\tau(\text{Phos.}) = 42 \mu\text{s}$).^{89,97}

Es handelt sich somit bei Verbindung **56** (vermutlich auch **57** und **58**) um Cu(I)-Emitter mit einer kombinierten Emission aus Phosphoreszenz und TADF, auch *dual mode emitter* genannt. Die Emission wird dabei dominiert von einer sehr kurzlebigen und effizienten Phosphoreszenz, was ein Novum im Bereich der Cu(I)-Emittermaterialien darstellt. Darüber hinaus weist **56** einen 10 % höheren Anteil von TADF an der Gesamtemission auf verglichen zu dem bereits bekannten Komplex $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{AsPh}_3)]\text{PF}_6$.⁴⁸

Bei der Anwendung in OLEDs können Emitter mit einer Emission durch TADF oder Phosphoreszenz einen entscheidenden Nachteil haben: Da es sich in diesen Fällen um Emitter handelt, die nur einen Kanal zur radiativen Desaktivierung der generierten Exzitonen haben, kann es in der emittierenden Schicht zur Akkumulation von Exzitonen kommen.

Hierdurch werden Quenching-Prozesse wie Triplett-Triplett- (TTA) oder Singulett-Triplett-Auslöschung (STA) begünstigt, was zu einem Effizienzverlust führt.^{80,81,89} Rational gesehen sollte eine zeitweilige Verringerung der Exziton-Konzentration somit zu einer Reduzierung von TTA und STA führen. Hier zeigt sich der Vorteil von Emittlern mit kombinierter Emission wie **56** (**57**, **58**). Durch die simultane Bereitstellung zweier radiativer Kanäle zur Desaktivierung von Exzitonen kann der Energie- und Effizienz-Verlust durch TTA und STA effektiv verringert werden. Gleichzeitig führt eine dynamische und adaptive Relaxierung von Triplett- und Singulett-Exzitonen zu einer Beschleunigung der Emission und Unterdrückung von Quenching-Prozessen.⁸⁹

Tatsächlich konnten bereits erste OLEDs mit **56** als Emitter-Material erfolgreich hergestellt und getestet werden. Aufgrund der großen Bandlücke und der geringen Energie von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) mussten zunächst mehrere verschiedene Host-Materialien getestet werden. Mit dem OLED-Aufbau ITO/PEDOT:PSS/CzSi : **56** (8 wt%)/TSPO1/TPBi/LiF/Al konnte dann jedoch eine funktionierende OLED hergestellt werden. Die Emissionsfarbe der Elektrolumineszenz liegt auf der CIE-Skala im blauen Bereich (CIE (x,y) = 0.19; 0.23). Darüber hinaus zeigt die OLED eine maximale Leuchtdichte von 12 cd m^{-2} und eine maximale externe Quanteneffizienz von $\eta_{\text{ext}} = 1.24 \%$. Natürlich sind diese Werte im Vergleich zu anderen Literatur-

Beispielen noch sehr niedrig. Eine deutliche Verbesserung der Werte ist jedoch nach der Optimierung der OLED-Schichtstruktur zu erwarten.

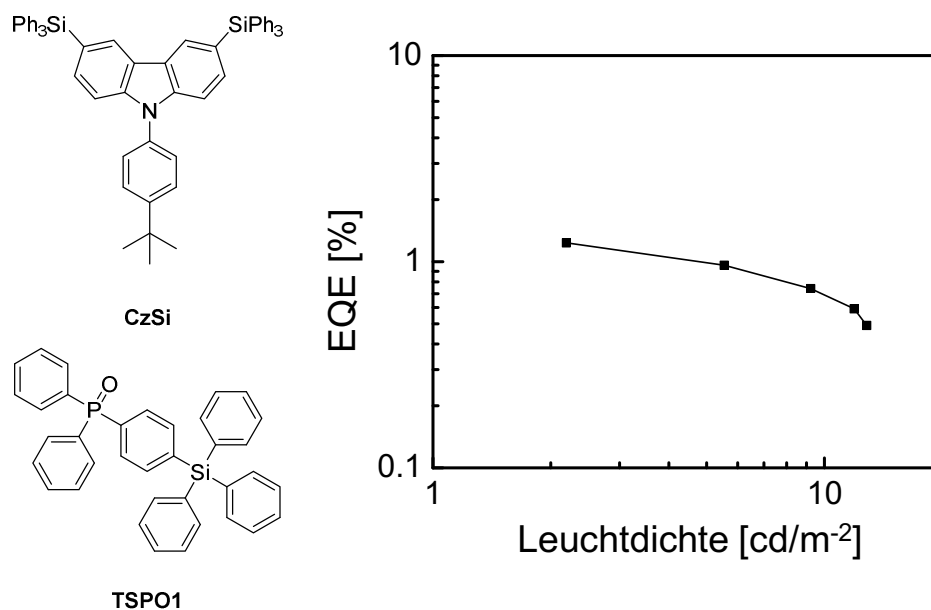


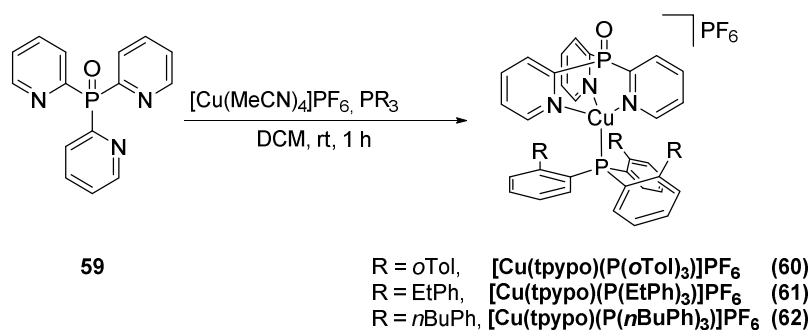
Abb. 3.3.3.3.7: Das Host-Material **CzSi** und das Elektronen-Transport-Material **TSP01** sowie die Messkurve der EQE gegen die Leuchtdichte (ITO/PEDOT:PSS/CzSi:56 (8 wt%)/TSP01/TPBi/LiF/Al).

3.3.4 Cu(I)-Komplexe mit dem tpyo-Liganden

3.3.4.1 Synthese und Charakterisierung

Analog zu den in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Cu(I)-Komplexen mit dem Liganden tpym (**47**) wurden ebenfalls Cu(I)-Komplexe mit dem Liganden Tri(2-pyridyl)phosphinoxid (**59**, tpyo) hergestellt. Diese sollen im Vergleich zu dem von GNEUSS *et al.* dargestellten $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ ⁴⁸ auf ihre strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(o\text{Tol})_3)]\text{PF}_6$ (**60**), $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (**61**) und $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(n\text{BuPh})_3)]\text{PF}_6$ (**62**) wurden durch die Reaktion von äquimolaren Mengen des Liganden **59** mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ und dem entsprechenden alkylsubstituierten Triarylphosphin (**50**, **52** oder **53**) erhalten. Die Produkte fielen als gelbliche Feststoffe an und konnten durch NMR-Spektroskopie, ESI⁺-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Darüber hinaus wurden für Verbindung **60** und **61** die Molekülstrukturen durch Kristallstrukturanalyse erhalten.



Schema 3.3.4.1.1: Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit tpyo (**59**) und den monodentaten Liganden $\text{P}(o\text{Tol})_3$ (**50**), $\text{P}(\text{EtPh})_3$ (**52**) und $\text{P}(n\text{BuPh})_3$ (**53**).

Mittels ESI⁺-Massenspektrometrie konnten die Komplex-Kationen der Verbindungen **60** mit $m/z = 648.1393$ (ber. 648.1395), **61** mit $m/z = 690.1865$ (ber. 690.1859) und **62** mit $m/z = 774.2792$ (ber. 774.2798) nachgewiesen werden. Als Basispeaks der Massenspektren wurden entweder Fragmente des Typs $[\text{Cu}(\text{tpyo})]^+$ oder $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{MeCN})]^+$ detektiert.

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3.1 diskutiert, zeigen sich große Ähnlichkeiten zwischen den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **60**, **61** und **62**. Abgesehen von den Signalen der Alkyl-Ketten weisen die restlichen Signale kaum Änderung der chemischen Verschiebung auf. Insgesamt besitzen die Protonen H3, H4, H5 und H6 der Pyridin-Ringe eine chemische Verschiebung ins Tieffeld

aufgrund des –I-Effekts der Phosphinoxid-Brücke. Die Verschiebungen der Toly-Propenen H8, H9, H10 und H11 sind im direkten Vergleich mit den Verbindungen **56**, **57** und **58** gering.

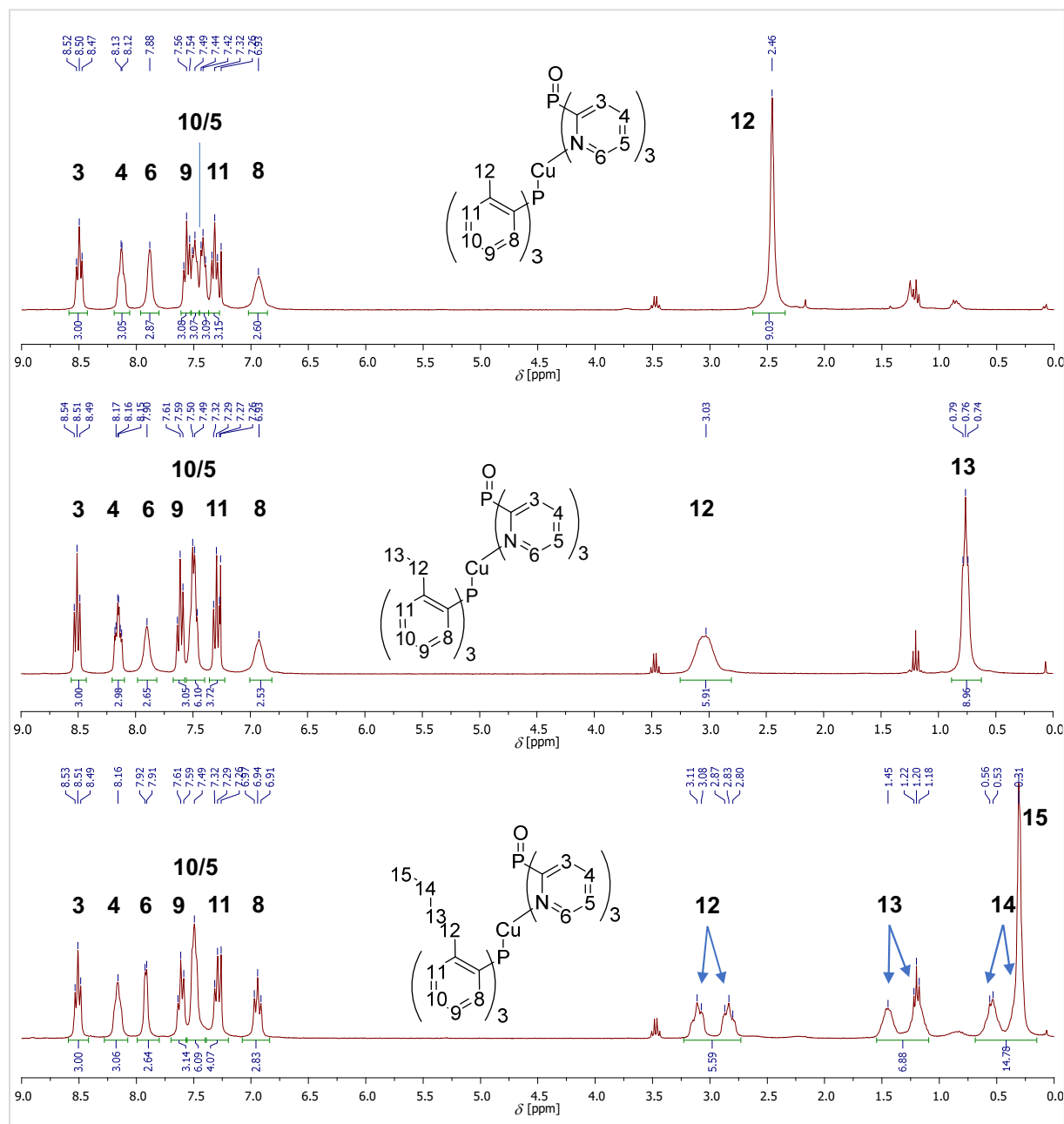


Abb. 3.3.4.1.1: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **60**, **61** und **62** (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K).

Für Verbindung **62** kann analog zu **58** ebenfalls die Aufspaltung der CH_2 -Protonen der *n*-Butyl-Gruppe beobachtet werden. Die Ursache hierfür ist ebenfalls in der unterschiedlichen chemischen Umgebung aufgrund der recht starren Orientierung zwischen den Pyridin-Ringen begründet.

Für die Verbindungen **60** und **61** konnten durch Kristallstrukturanalyse die Molekülstrukturen bestimmt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Chloroform-Diethylether-Lösung auf 4 °C erhalten.

Die beiden Verbindungen **60** und **61** kristallisieren als grüngelbe Blöcke in den trigonalen Raumgruppen $P3$ und $P\bar{3}$, mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

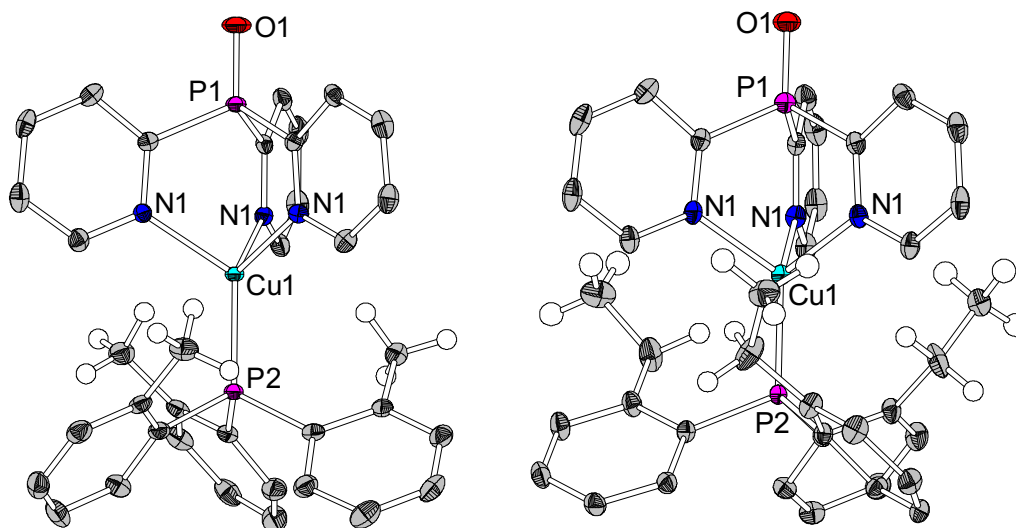


Abb. 3.3.4.1.2: Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{tpyp})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**60**, links) und $[\text{Cu}(\text{tpyp})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (**61**, rechts) (Anionen und H-Atome wurden abgesehen von Alkyl-Funktionen der Übersichtlichkeit halber entfernt, thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tab. 3.3.4.1.1: Zusammenfassung der Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **60** und **61**, sowie $[\text{Cu}(\text{tpyp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$.⁴⁸

	60	61	$[\text{Cu}(\text{tpyp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ ⁴⁸
Cu1-N1	2.095(2)	2.089(3)	2.065(3)
Cu1-N2	2.095(2)*	2.089(3)*	2.053(3))
Cu1-N3	2.095(2)*	2.089(3)*	2.085(3)
Cu1-P2	2.205(1)	2.208(2)	2.173(1)
P1-O1	1.479(3)	1.481(5)	1.476(3)
C2-P1	1.817(3)	1.818(3)	-
N1-Cu1-P2	122.3(1)	121.7(1)	124.3(1)
N2-Cu1-P2	122.3(1)*	121.7(1)*	125.8(1)
N3-Cu1-P2	122.3(1)*	121.7(1)*	115.1(1)
N1-Cu1-N2	94.2(1)	95.0(1)	94.3(1)
N1-Cu1-N3	94.2(1)*	95.0(1)*	94.7(1)
N2-Cu1-N3	94.2(1)*	95.0(1)*	95.8(1)
C2-P1-C2	105.5(1)	105.1(1)	-
P2-Cu1-P1	180.0	180.0	173.3(0)

* Die Bindungslängen und -winkel sind aufgrund einer dreizähligen Drehachse symmetrieäquivalent, N1, N2 und N3 befinden sich auf symmetrieäquivalenten Lagen.

Im direkten Vergleich mit den Bindungslängen und -winkeln des $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ ⁴⁸ zeigen sich nur geringe Unterschiede. Durch die längeren C2-P1-Bindungen von **60** (1.817(3) Å) und **61** (1.818(3) Å) werden auch minimal längere Cu1-N1-Bindungen für **60** (Cu1-N1 2.095(2) Å) und **61** (Cu1-N1 2.089(3) Å) beobachtet. Der spitzere Winkel C2-P1-C2 von 105.5° (**56**; C2-C16-C7 112.9°) sorgt in Verbindung mit den längeren C2-P1-Bindungen für eine minimale Rotation der Pyridin-Ringe. Hierdurch wird ein stumpferer Bisswinkel erhalten, wodurch das Cu(I)-Zentrum mehr zwischen die Pyridin-Ringe rückt. Durch die C_3 -Symmetrie der beiden Komplex-Kationen sind die N-Cu-N- sowie die N-Cu-P-Bindungswinkel alle gleich groß und liegen mit 94.2(1)° (**60**) und 95.0(1)° (**61**) im gleichen Bereich wie für $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ beobachtet wurde (N-Cu-N 94.3(1)-95.8(1)°; N-Cu-P 115.1(1)-125.8(1)°). Insgesamt liegen die Bindungslängen und -winkel in einem für diese Substanzklasse offenbar typischen Bereich und zeigen keine signifikanten Abweichungen.

3.3.4.2 Quantenchemische Rechnungen

Aufgrund der umfassenden und ausführlichen quantenchemischen Untersuchung der Verbindungen **56**, **57** und **58** wurden in diesem Fall nur Rechnungen der beiden Komplex-Kationen $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]^+$, sowie $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ durchgeführt. Hierbei wurden exemplarisch die optimierten Strukturen des S_0 - und des T_1 -Zustands berechnet, um den Trend hinsichtlich der Abwinklung für das hier untersuchte System zu verifizieren. Darüber hinaus erfolgte die Berechnung der Lokalisierung und Energie der Grenzorbitale.

Die Rechnungen wurden von MARIUS KLEIN durchgeführt. Als Funktional wurde PBE⁶⁷ und als Basissatz def2-TZVPP^{68,69} verwendet. Die Optimierung der S_0 - und T_1 -Zustände wurde mittels DFT-Methoden berechnet.

Ein Vergleich der S_0 - und T_1 -Strukturen der beiden Komplex-Kationen $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]^+$ und $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ zeigt, dass auch diese beiden Kationen eine Abwinklung des monodentaten Liganden bei Anregung erfahren. Die Abwinklung α des monodentaten Liganden entlang der P1-Cu1-P2-Bindung bei $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]^+$ ist mit $\alpha = 32.8^\circ$ in einem ähnlichen Bereich wie bereits bei $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$ beobachtet ($\alpha = 32.5^\circ$, Abschnitt 3.3.3.2). Das Kation $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ weist im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ (Abschnitt 3.3.3.2; $\alpha = 21.2^\circ$) mit $\alpha = 15.1^\circ$ eine nochmals deutlich geringere Verzerrung auf. Die Ursache hierfür findet sich

indirekt in den unterschiedlichen Bisswinkeln der beiden Tripod-Liganden tpym und tpyo. Durch den stumpferen Bisswinkel des tpyo wird das Cu(I)-Kation näher zwischen die Pyridin-Ringe des Tripod-Liganden geführt. Hierdurch rückt auch der monodentate Phosphin-Ligand näher an den Tripod-Liganden heran, was die sterischen Abstoßungen zwischen beiden Liganden deutlich erhöht. Gleichzeitig weisen die Pyridin-Ringe eine minimal andere Stellung zum monodentaten Liganden auf verglichen mit $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$. Dadurch sind die Protonen in Position 6 der Pyridin-Ringe mehr in Richtung des monodentaten Liganden orientiert, was die Abstoßungen ebenfalls erhöht.

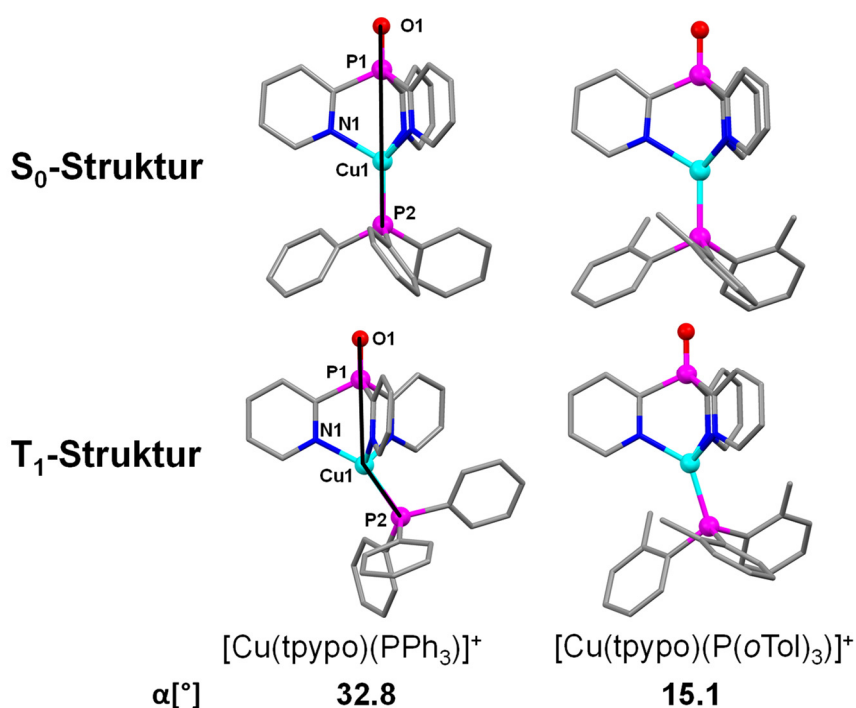


Abb. 3.3.4.2.1: Gegenüberstellung der S₀- und T₁-Zustände der Komplex-Kationen $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$ und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$. Der Austausch des PPh₃ durch P(oTol)₃ führt zu einer deutlichen Abnahme der Abwinklung (PBE/def2-TZVPP).

Die Berechnung der Lokalisierung der Grenzorbitale und deren Energie führte zu einem bereits bekannten Resultat. Auch im Fall des Komplex-Kations $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ wird, analog zu $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ (Abschnitt 3.3.3.2) und $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]^+$,⁴⁸ eine Entartung der HOMOs und LUMOs beobachtet. So sind HOMO-2, HOMO-1 und HOMO energetisch quasi-entartet und besitzen einen Wert von $E = -7.6$ eV (vs. Energie im Vakuum). Die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale LUMO und LUMO+1 sind ebenfalls entartet und besitzen eine Energie von -5.4 eV. Hierdurch ergibt sich ein energetischer Abstand der fünf Grenzorbitale von 2.2 eV (Abb. 3.3.4.2.2). Der energetische Abstand ist verglichen mit dem von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ (2.3 eV) um

0,1 eV geringer. Als Konsequenz ist eine rotverschobene Lumineszenz der tpyo-Komplexe verglichen mit den tpym-Derivaten zu erwarten.

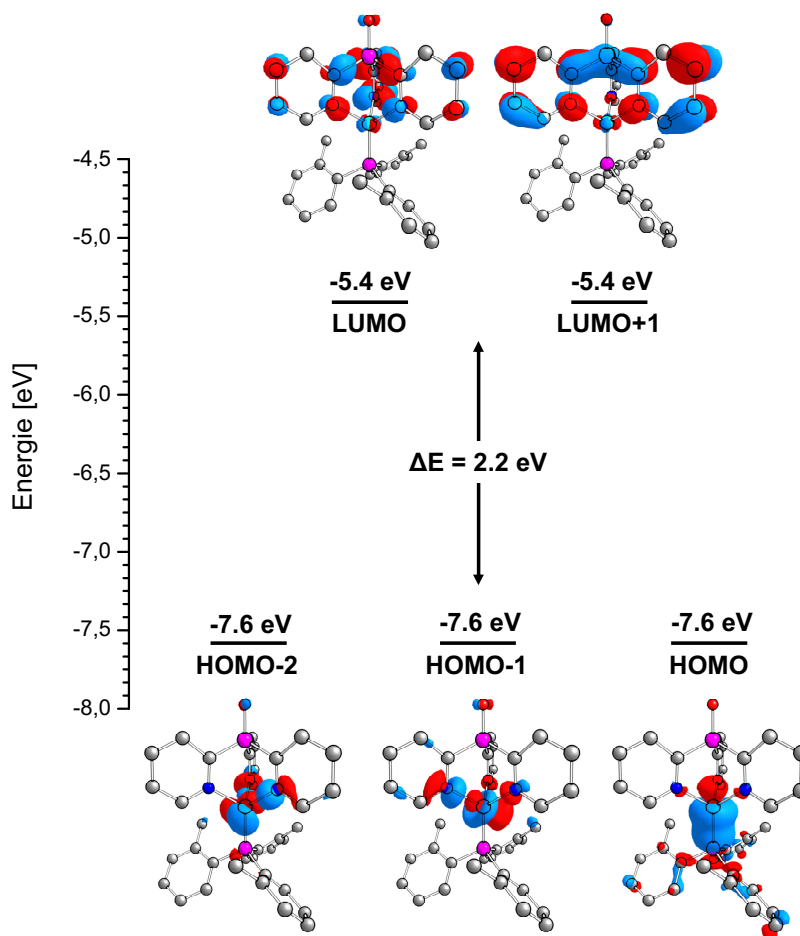


Abb. 3.3.4.2.2: Energieniveauschema der Grenzorbitale von $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$, sowie die entsprechenden Molekülorbitale im Grundzustand S_0 (PBE/def2-TVZPP).

Die Grenzorbitale weisen eine analoge Lokalisierung auf, wie sie bereits in Abschnitt 3.3.3.2 für $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ diskutiert wurde. So sind HOMO-2, HOMO-1 und HOMO weitestgehend auf dem Cu(I)-Atom und den koordinierenden Stickstoff- und Phosphoratomen lokalisiert, während LUMO und LUMO+1 auf den Pyridin-Ringen lokalisiert sind. Die Lokalisierung der Grenzorbitale weist darauf hin, dass die angeregten Zustände des $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$ weitestgehend durch MLCT-Übergänge entstehen.

3.3.4.3 Photophysikalische Messungen

In diesem Abschnitt erfolgt die Diskussion der photophysikalischen Daten der Verbindungen **60**, **61** und **62**. Von ALEXANDER SCHINABECK von der Universität Regensburg wurden hierfür

Emissionsspektren der Emitter in Pulverform in einer PMMA-Matrix (1 wt%) und in Dichlormethan-Lösung aufgenommen, sowie deren Quantenausbeute und Abklingzeiten bei 300 K und 77 K bestimmt.

Zunächst erfolgt eine detaillierte Diskussion von Verbindung **60**. In Abbildung 3.3.4.3.1 sind die Emissionsspektren des Pulvers (blau), einer Probe in einer PMMA-Matrix (grün) sowie jenes der Probe als Dichlormethan-Lösung abgebildet (rot). Dabei wurden die Messungen bei 300 K (Linie) und bei 77 K (gestrichelt) durchgeführt. Verbindung **60** zeigt im Pulver eine Emission im hellblauen bis türkisen Bereich bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 505$ nm bei 300 K. Bei 77 K weisen die Emissionsspektren ein rotverschobenes Emissionsmaximum mit $\lambda_{\text{max}} = 519$ nm (Pulver) und $\lambda_{\text{max}} = 515$ nm (PMMA) auf (Abb. 3.3.4.3.1).

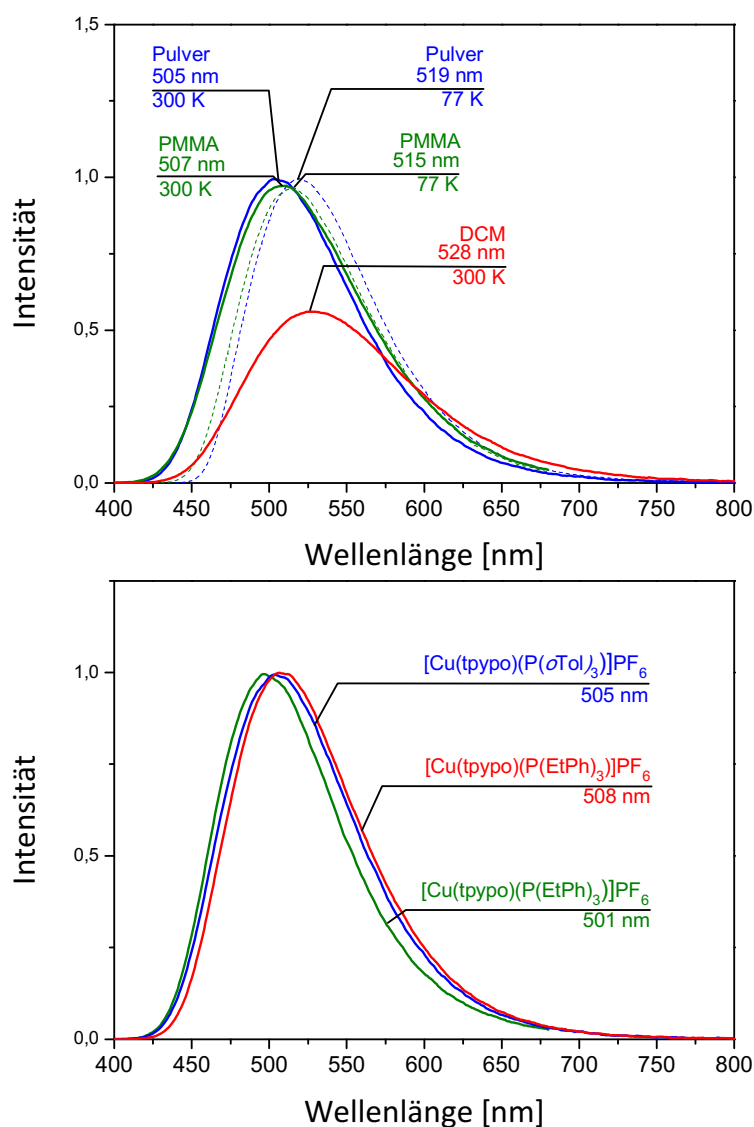


Abb. 3.3.4.3.1: Emissionsspektren von **60** im Pulver, in einer PMMA-Matrix und in Dichlormethan-Lösung bei 77 K und 300 K (oben) und Pulver-Emissionspektren der Verbindungen **60**, **61** und **62** (unten) ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm).

Ebenso zeigt sich auch hier wieder die typische Rotverschiebung des Spektrums bei abnehmender Rigidität des umgebenden Mediums (λ_{\max} (Pulver) = 505 nm; λ_{\max} (PMMA) = 507 nm; λ_{\max} (DCM) = 528 nm). Für die Verbindungen **61** und **62** wurde ein analoges Verhalten beobachtet. Mit λ_{\max} = 501-508 nm liegen die Emissionsmaxima der drei Verbindungen **60**, **61** und **62** dicht beieinander, sodass auch hier der elektronische Einfluss der unterschiedlichen monodentaten Liganden vernachlässigt werden kann.

Die Betrachtung der Quantenausbeuten und radiativen Raten (Tab. 3.3.4.3.1) offenbart, dass die Emitter mit steigender sterischer Hinderung des monodentaten Liganden effizienter werden. So nimmt die Quantenausbeute in allen verwendeten Medien (Pulver, PMMA, DCM) von Verbindung **60** zu **62** zu. Lediglich bei den Pulverproben zeigt sich ein Einbruch der Quantenausbeute von **61** zu **62**, welcher sich jedoch auf die Deaktivierung des *self-trapping effect* (Abschnitt 3.3.3.3) zurückführen lässt. Dies stimmt mit dem Trend der Zunahme der radiativen Raten überein, welche von **60** ($k_r = 4.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) nach **62** ($k_r = 5.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) stetig zunehmen. Gleichzeitig wird von **61** ($k_r = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) zu **62** ($k_r = 2.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) keine Zunahme der nicht-radiativen Raten beobachtet. Besonders in Dichlormethan-Lösung lässt sich die Zunahme der Effizienz der Emitter schön nachvollziehen. Mit zunehmender sterischer Abschirmung und Rigidität durch den monodentaten Liganden verringern sich die nicht-radiativen Raten. Gleichzeitig nimmt die Quantenausbeute von **60**, über **61** nach **62** ($\Phi_{\text{PL}}(\text{60}) = 0.45$; $\Phi_{\text{PL}}(\text{61}) = 0.62$; $\Phi_{\text{PL}}(\text{62}) = 0.71$) deutlich zu, bei leicht abnehmenden aber vergleichbaren radiativen Raten ($k_r = 5.6 \cdot 10^4$ - $4.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

Insgesamt weist das in diesem Abschnitt untersuchte Komplex-System mit den Verbindungen **60**, **61** und **62** die höchsten Quantenausbeuten aller untersuchten Tripod-Komplexe auf. Verbindung **61** zeigt mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.95$ (300 K) und $\Phi_{\text{PL}} \approx 1.00$ (77 K) die höchste Quantenausbeute aller untersuchten Komplexe in Pulverform, während **62** mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.84$ die höchste Quantenausbeute in PMMA-Matrix zeigt. Mit einer **Quantenausbeute in Lösung** von $\Phi_{\text{PL}} = 0.71$ zeigt **62** zudem die **zweithöchste Quantenausbeute in Lösung** (hinter **58** mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.76$), welche **bis heute für Cu(I)-Komplexe** gemessen wurde.

Die gemessenen photophysikalischen Daten sind in Tabelle 3.3.4.3.1 tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 3.3.4.3.1: Zusammenfassung der photophysikalischen Daten von **60**, **61** und **62**. Zum Vergleich werden die Messdaten von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ herangezogen.⁴⁸

	$[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ ⁴⁸	60	61	62
Pulver				
λ_{max} (300 K) ^a	485	505	508	501
τ (300 K) [μs]	13	17	18	12
Φ_{PL} (300 K) ^b	0.53	0.80	0.95	0.68
k_r (300 K) ^c [s^{-1}]	$4.1 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^4$	$5.3 \cdot 10^4$	$5.7 \cdot 10^4$
k_{nr} (300 K) ^d [s^{-1}]	$3.6 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^4$
λ_{max} (77 K) ^a [nm]	490	519	521	508
τ (77 K) [μs]	22	35	34	24
Φ_{PL} (77 K) ^b	0.60	≈ 1.00	≈ 1.00	0.88
k_r (77 K) ^c [s^{-1}]	$2.7 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^4$	$3.7 \cdot 10^4$
k_{nr} (77 K) ^d [s^{-1}]	$1.8 \cdot 10^4$	-	-	$5.0 \cdot 10^3$
PMMA				
λ_{max} (300 K) ^a [nm]	510	507	515	511
τ (300 K) [μs]	-	17	18	18
Φ_{PL} (300 K) ^b	0.18	0.78	0.78	0.84
k_r (300 K) ^c [s^{-1}]	-	$4.6 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^4$
k_{nr} (300 K) ^d [s^{-1}]	-	$1.3 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^4$	$8.9 \cdot 10^3$
λ_{max} (77 K) ^a [nm]	-	515	526	520
τ (77 K) [μs]	-	31	34	33
DCM				
λ_{max} (300 K) ^a [nm]	-	528	535	528
τ (300 K) [μs]	-	8	13	15
Φ_{PL} (300 K) ^b	-	0.45	0.62	0.71
k_r (300 K) ^c [s^{-1}]	-	$5.6 \cdot 10^4$	$4.8 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^4$
k_{nr} (300 K) ^d [s^{-1}]	-	$6.9 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 , ^c = für die radiative Rate gilt: $k_r(T) = \Phi_{\text{PL}}/\tau(T)$, ^d = für die nicht-radiative Rate gilt: $k_{\text{nr}}(T) = (1 - \Phi_{\text{PL}})/\tau(T)$.

Für Verbindung **60** wurden exemplarisch für die in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen **60-62** die Lebensdauern der angeregten Zustände in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Hierfür wurden 37 Messungen in einem Temperaturbereich von 1.5 bis 300 K durchgeführt.

In Abbildung 3.3.4.3.2 sind die aufgetragenen Messwerte, sowie die Fitfunktion nach Gleichung 3.3.3.3.1 abgebildet.

Analog zu den Messdaten in Abschnitt 3.3.3.3 wird auch in diesem Fall durch die Auftragung der Lebensdauern gegen die Temperatur eine Kurve mit zwei Plateaus beobachtet.

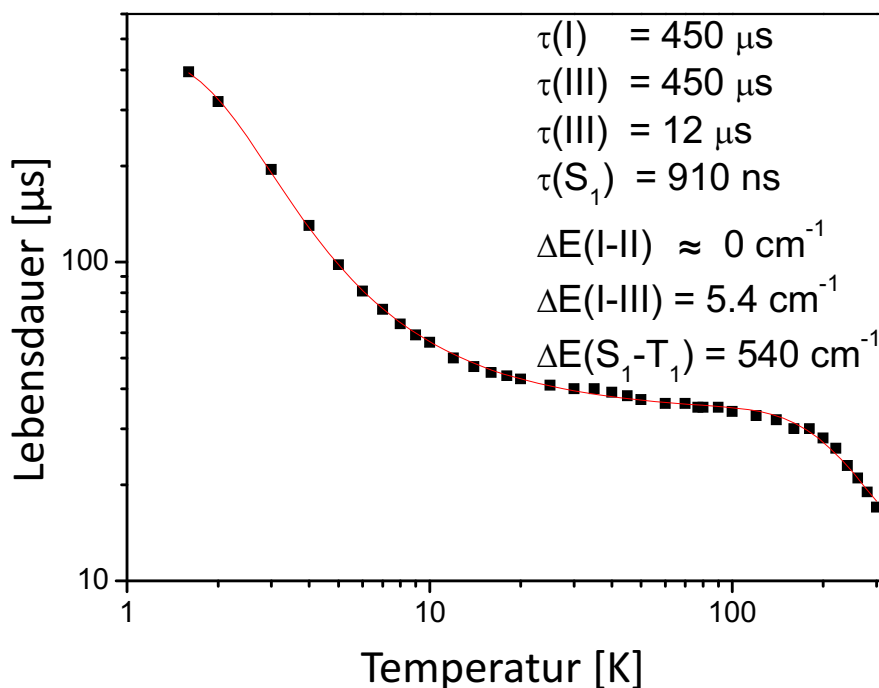


Abb. 3.3.4.3.2: Auftragung der Lebensdauern der angeregten Zustände von **60** gegen die Temperatur in einem Bereich von 1.5 bis 300 K. Die rote Linie stellt die Fitfunktion nach Gleichung 3.3.3.3.1 dar.⁹⁰

Für die beiden entarteten Triplett-Subniveaus I und II wurden bei 1.5 K Lebensdauern von $\tau(I) = \tau(II) = 450 \mu s$ gemessen. Mit zunehmender Temperatur fällt die Lebensdauer ab und mündet bei 60 K in ein Plateau mit einer Lebensdauer von $\tau = 35 \mu s$. Analog zu den Messungen von **56** fällt dann die Lebensdauer mit zunehmender Temperatur wieder ab und erreicht bei 300 K den vorläufigen Endwert von $\tau = 17 \mu s$.

Da es sich bei diesem System auch um ein Vier-Zustand-System handelt, können über die Fitfunktion von Gleichung 3.3.3.3.1 die Werte der intrinsischen Lebensdauern $\tau(I, II, III)$ und $\tau(S_1)$ erhalten werden und mit deren Hilfe die Werte für die Nullfeldaufspaltung $\Delta E(I-III)$, sowie die Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ berechnet werden. Die Lebensdauer des obersten Triplett-Subniveaus III beträgt $\tau(III) = 12 \mu s$ und die Lebensdauer der reinen Fluoreszenz $\tau(S_1) = 910 ns$. Verglichen mit **56** ($\tau(III) = 7 \mu s$, $\tau(S_1) = 141 ns$) sind beide Werte deutlich höher, wodurch auch die entsprechend größere Lebensdauer der TADF-Emission mit $\tau(TADF) = 17 \mu s$ (**56**: $\tau(TADF) = 12 \mu s$) zustande kommt. Für die Nullfeldaufspaltungen wird ein Wert von $\Delta E(I-III) = 5.4 cm^{-1}$ (**56**: $\Delta E(I-III) = 7.0 cm^{-1}$) und für die Energiedifferenz zwischen T_1 - und S_1 -Zustand $\Delta E(S_1-T_1) = 540 cm^{-1}$ (**56**: $\Delta E(S_1-T_1) = 897 cm^{-1}$) erhalten.

Der deutlich geringere Abstand zwischen T_1 - und S_1 -Zustand $\Delta E(S_1-T_1) = 540 cm^{-1}$ verglichen mit **56** oder $[Cu(tpyo)(AsPh_3)]PF_6$ ⁴⁸ äußert sich in einer Veränderung der anteiligen Intensität der T_1 -

und des S_1 -Emission. Durch den geringeren Abstand findet ein schnelleres *intersystem crossing* statt, wodurch eine höhere Besetzungsrate des S_1 -Zustands ermöglicht wird.

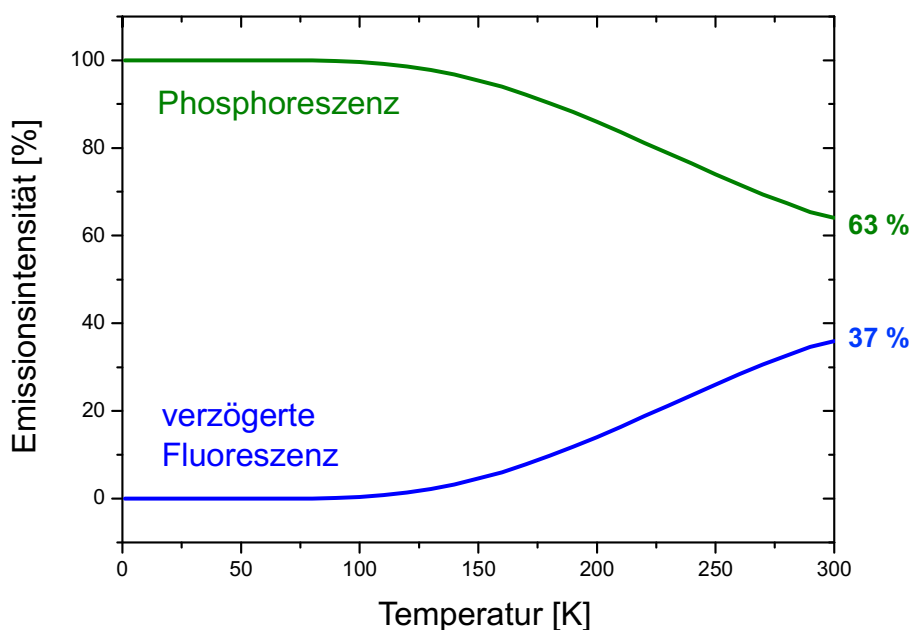


Abb. 3.3.4.3.3: Anteilige Auftragung der Phosphoreszenz und der verzögerten Fluoreszenz von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**60**, im Pulver), an der Gesamtemission in Abhängigkeit der Temperatur.

Über die Gleichungen 3.3.3.3.2 und 3.3.3.3.3 (Abschnitt 3.3.3) wurden (analog zu **56**) auch für **60** die anteiligen Intensitäten der Phosphoreszenz und verzögerten Fluoreszenz an der gesamten Emission berechnet. Mit einem Anteil von 37 % verzögerter Fluoreszenz und 63 % Phosphoreszenz zeigt **60** die gleichen anteiligen Intensitäten wie **56** zuvor.

Über die radiativen Lebensdauern wurden die anteiligen Lebensdauern der TADF und der Phosphoreszenz an der kombinierten Emission berechnet. Dabei wurde für die TADF eine radiative Lebensdauer von $\tau_{\text{r, TADF}} = 56 \mu\text{s}$, für die Phosphoreszenz von $\tau_{\text{r, Phos}} = 34 \mu\text{s}$ und für die kombinierte Emission von $\tau_{\text{r, Kombi}} = 21 \mu\text{s}$ erhalten (Abb. 3.3.4.3.4). Somit wird auch bei **60** eine deutlich kurzlebige Phosphoreszenz verglichen mit der TADF beobachtet. Die Werte für die Lebensdauer der TADF sowie die Lebensdauer der Phosphoreszenz und der kombinierten Emission sind höher als jene von **56**. Dies ist auch logisch, da die Lebensdauer der reinen Fluoreszenz mit $\tau(S_1) = 910 \text{ ns}$ deutlich höher ist verglichen mit **56**. Gleichzeitig ist die Phosphoreszenz aufgrund der geringeren Nullfeldaufspaltung von $\Delta E(\text{I–III}) = 5.4 \text{ cm}^{-1}$ (**56**: $\Delta E(\text{I–III}) = 7.0 \text{ cm}^{-1}$) weniger erlaubt und die Lebensdauer $\tau_{\text{r, Phos}}$ wird erhöht. Daraus resultiert auch eine höhere Lebensdauer der kombinierten Emission.

Nichts desto trotz handelt es sich auch im Fall von **60** (**61**, **62**) um einen Cu(I)-Emitter mit einer phosphoreszenz-dominierten kombinierten Emission.

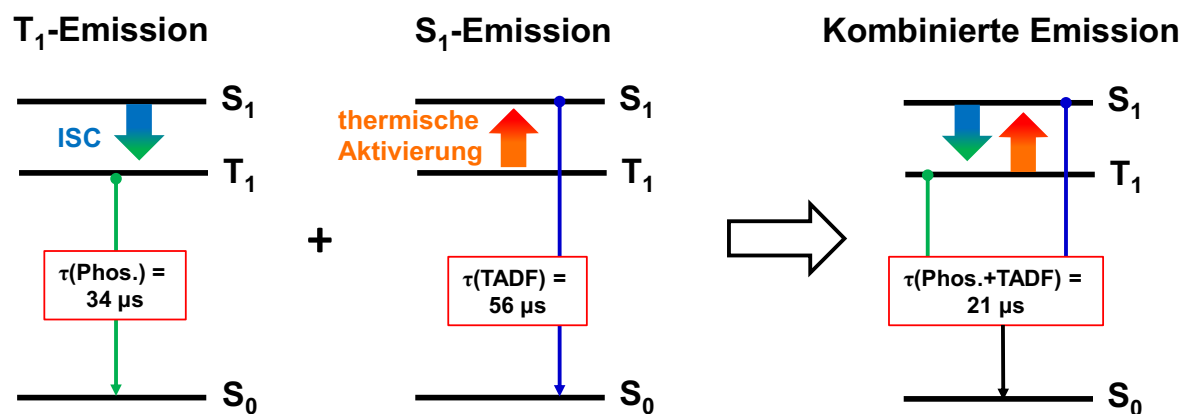


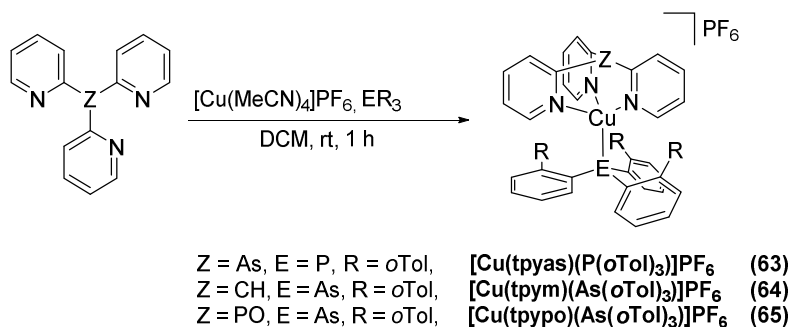
Abb. 3.3.4.3.4: Schematische Darstellung der Übergänge und Lebensdauern der einzelnen T_1 - und S_1 -Emission, sowie der kombinierten Emission von **60**.

3.3.5 Cu(I)-Komplexe mit arsenhaltigen Liganden

3.3.5.1 Synthese und Charakterisierung

In Anlehnung an die Arbeiten von GNEUSS *et al.*⁴⁸ wurden auch Synthesen mit dem arsenhaltigen Tripod-Liganden Tri(2-pyridyl)arsin (**46**, tpyas), erstmalig in Kombination mit dem monodentaten Liganden Tri(*ortho*-Tolyl)arsin (**51**, As(*o*Tol)₃) durchgeführt.

Die Synthese der Komplexe gelang durch die Umsetzung von äquimolaren Mengen des entsprechenden Tripod-Liganden tpypo (**45**), tpyas (**46**) oder tpym (**47**) mit [Cu(MeCN)₄]PF₆, sowie dem entsprechenden monodentaten Liganden P(*o*Tol)₃ (**50**) oder As(*o*Tol)₃ (**51**).



Schema 3.3.5.1.1: Synthese der arsenhaltigen, kationischen Cu(I)-Komplexe **63**, **64** und **65**.

Die beiden Komplexe **63** und **64** wurden als farblose Feststoffe erhalten, während Komplex **65** als orangefarbener Feststoff erhalten wurde. Generell zeichneten sich die Verbindungen durch eine geringe Stabilität aus. So wurden sowohl in Pulverform unter Luftsauerstoff als auch in Dichlormethan- und Acetonitril-Lösungen selbst unter inerten Bedingungen schnell Zersetzungen beobachtet (Grünfärbung). Gerade wegen dieser Instabilität - die bereits diskutierten phosphin-basierten Verbindungen sind auch unter Luftatmosphäre über längere Zeit stabil- wurden nur wenige Experimente und Messungen durchgeführt.

Nichtsdestotrotz wurden alle drei Komplexe durch NMR-Spektroskopie, ESI⁺-Massenspektrometrie und Elementaranalytik charakterisiert.

Die Komplex-Kationen der Verbindungen **63**, **64** und **65** konnten in ESI⁺-Experimenten detektiert werden. Dabei wurden das Komplex-Kation von **63** mit $m/z = 676.0915$ (ber. 676.0919), von **64** mit $m/z = 658.1264$ (ber. 658.1259) und von **65** mit $m/z = 692.0872$ (ber. 692.0868) detektiert. Die Komplex-Kationen wurden lediglich mit sehr geringer Häufigkeit detektiert (1-3 %). Bei allen drei

Verbindungen wurden die Fragmente $[\text{Cu}(\text{Tripod})]^+$ als Basispeak detektiert, was auf die geringe Stabilität der Komplex-Kationen verglichen mit den Phosphin-Derivaten hinweist.

Eine Charakterisierung mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie erfolgte ebenfalls. In Abbildung 3.3.5.1.1 sind die ^1H -NMR-Spektren der drei Verbindungen **63** (oben), **64** (mitte) und **65** (unten) abgebildet.

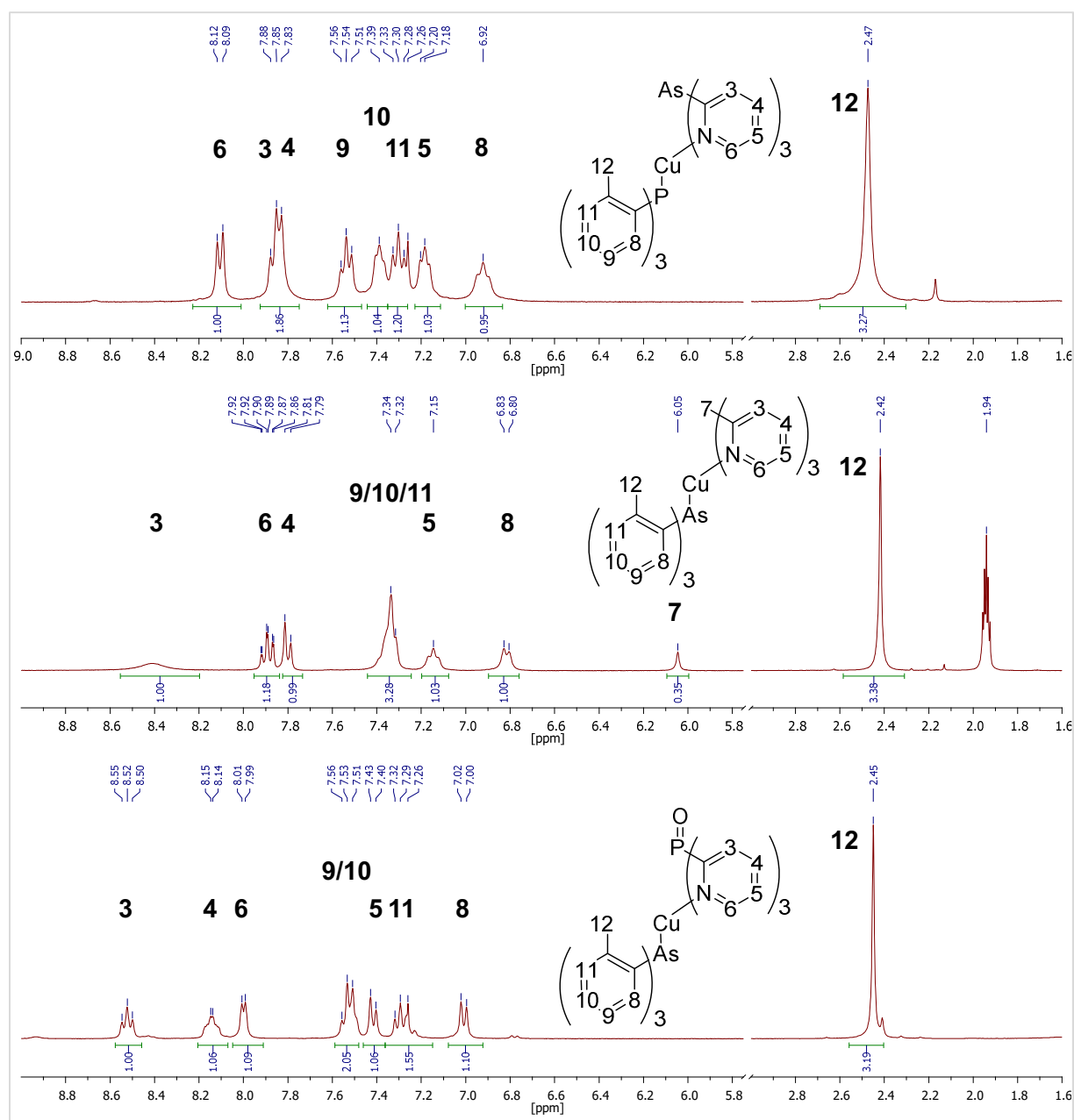


Abb. 3.3.5.1.1: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **63**, **64** und **65** (CDCl_3 bzw. CD_3CN , 300 MHz, 300 K).

Das Spektrum von **63** zeigt neben den bekannten Signalen des $\text{P}(\text{oTol})_3$ ($\delta_{\text{H}} = 7.54, 7.39, 7.28, 6.92$ und 2.47 ppm) vier weitere Signale für die Pyridin-Protonen ($\delta_{\text{H}} = 7.18, 7.85$ und 8.10 ppm). Das Spektrum von **64** weist acht Signale auf. Die Protonen des tpym-Liganden werden bei den Verschiebungen $\delta_{\text{H}} = 8.41, 7.90, 7.80, 7.15$ und 6.05 ppm detektiert. Die drei Signale des $\text{As}(\text{oTol})_3$ liegen bei Verschiebungen von 7.32 (H9/H10/H11), 6.81 (H8) und 2.42 (H12) ppm. Ein analoges Spektrum wird ebenfalls für **65** erhalten. Neben den bereits bekannten Signalen des tpyo-Liganden weist das Spektrum fünf Signale für die TolyI-Gruppen des $\text{As}(\text{oTol})_3$ auf, wobei sich zwei Signale zu einem Multipllett überlagern.

Für $[\text{Cu}(\text{tpyas})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**63**) konnte die Molekülstruktur über Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Chloroform-Diethylether-Lösung auf 4°C erhalten. Verbindung **63** kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_{\text{cc}}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

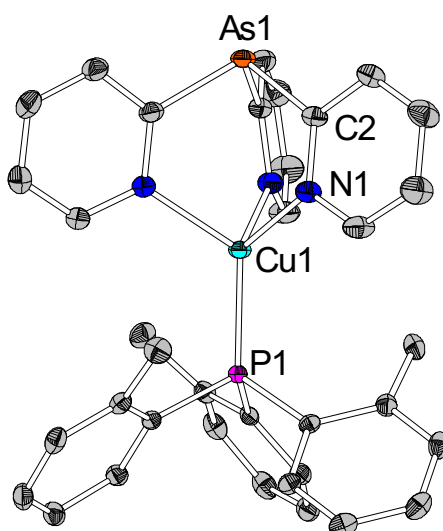


Abb. 3.3.5.1.2: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{tpyas})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**63**) (Anion und H-Atome der Übersichtlichkeit halber entfernt, thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Bindungslängen und -winkel von Verbindung **63** ähneln deutlich denen von Verbindung **60**. So liegen sowohl die Bindungslängen der Cu-N- als auch der Cu-P-Bindungen in vergleichbaren Bereichen. Ebenso weisen beide Verbindungen Bindungswinkel auf, die sich lediglich um 0.2° unterscheiden. Der deutlichste Unterschied ist erwartungsgemäß in den Bindungslängen und -winkeln der Tripod-Brückenfunktion zu finden. So zeigt sich hier ein bekannter Trend: Mit zunehmender Größe des verbrückenden Atoms nehmen die C2-Z-Bindungslängen zu, bei gleichzeitig abnehmendem Winkel C2-Z-C2. Dies ist maßgeblich auf die abnehmende Hybridisierung der beteiligten Atomorbitale zurückzuführen.⁹⁸ Durch einen abnehmenden s-Charakter der beteiligten Atomorbitale und zunehmendem p-Charakter verkleinern sich die

Bindungswinkel ausgehend vom Teraederwinkel (109.5°) hin zu Winkeln von etwa 90° am As-Atom.⁹⁸ Als Folge davon rücken die Pyridin-Ringe in dem hier betrachteten Falls des tpyas-Liganden näher an das gebundene Cu(I)-Zentrum. Durch die erhöhten repulsiven Wechselwirkungen werden die Pyridin-Ringe entlang der C2-As-Bindungsachse aus der Ebene herausgedreht, um die Repulsion zu verringern.

Tab. 3.3.5.1.1: Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ **56**, [Cu(tpypo)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ **60** und [Cu(tpyas)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ (**63**).

	56	60	63
Cu1-N1	2.075(2)	2.095(2)	2.104(3)
Cu1-N2	2.079(2)	2.095(2)*	2.104(3)*
Cu1-N3	2.060(2)	2.095(2)*	2.104(3)*
Cu1-P2	2.167(1)	2.205(1)	2.224(1)
C2-Z	1.518(3)	1.817(3)	1.965(3)
N1-Cu1-P2	124.6(1)	122.3(1)	122.1(1)
N2-Cu1-P2	127.3(1)	122.3(1)*	122.1(1)*
N3-Cu1-P2	124.0(1)	122.3(1)*	122.1(1)*
N1-Cu1-N2	89.4(1)	94.2(1)	94.4(1)
N1-Cu1-N3	90.6(1)	94.2(1)*	94.4(1)*
N2-Cu1-N3	89.8(1)	94.2(1)*	94.4(1)*
C2-Z-C2	112.9(2)	105.5(1)	98.5(1)
Z-Cu-P	178.0(0)	180.0	180.0

* Das Bindungslängen und -winkel sind aufgrund einer dreizähligen Drehachse symmetrieäquivalent, deshalb ist N1 = N2 = N3.

3.3.5.2 Photophysikalische Messungen

Aufgrund der geringen Stabilität der arsenhaltigen Komplexe wurden lediglich die Quantenausbeuten der Verbindungen **63** und **64** bestimmt, sowie ein Pulver-Emissionsspektrum von **63** bei 300 K aufgenommen. Die Messung der Quantenausbeuten erfolgte durch ALEXANDER SCHINABECK aus dem Arbeitskreis YERSIN an der Universität Regensburg, das Emissionsspektrum wurde im eigenen Arbeitskreis aufgenommen.

Verbindung **64** zeigt eine Emission im blauen Bereich, mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$. Das Spektrum erscheint unstrukturiert und breit, was auf eine Emission durch einen MLCT-Übergang hinweist.

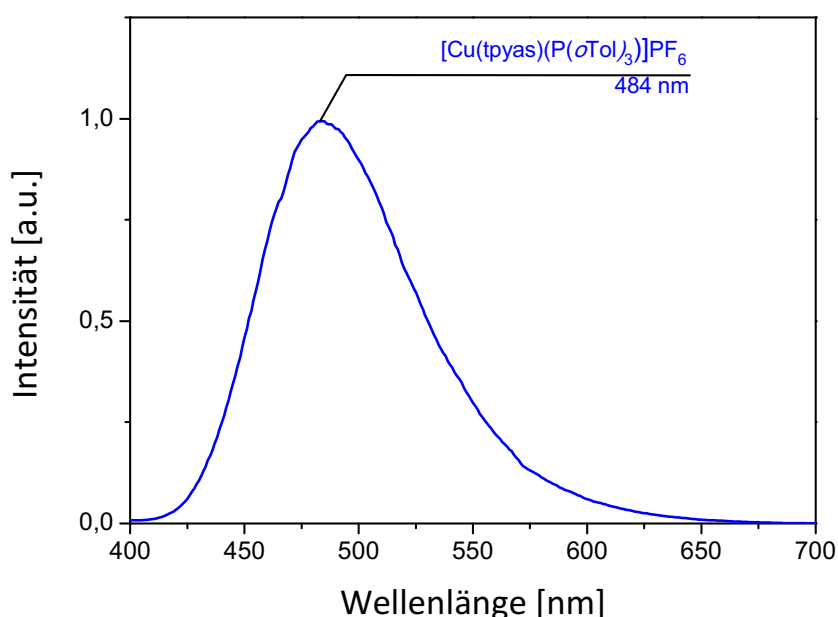


Abb. 3.3.4.2.1: Pulver-Emissionsspektrum von **63** bei 300 K ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$).

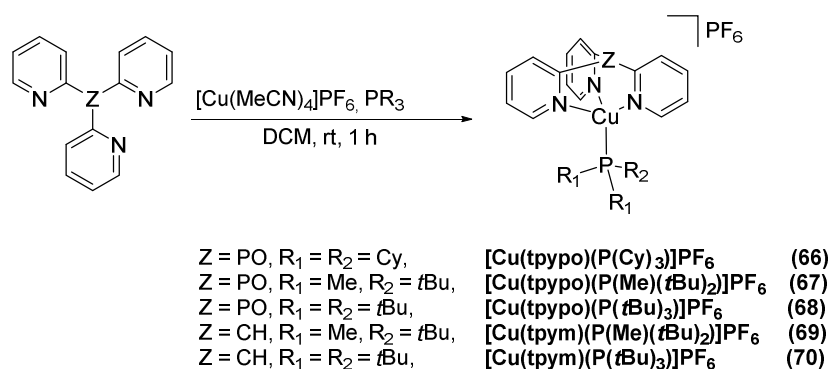
Die Quantenausbeuten der beiden gemessenen Verbindungen **63** und **64** betragen $\Phi_{\text{PL}} = 0.33$ und 0.67. Verbindung **65** zersetzte sich zu schnell, um eine Messung der Quantenausbeuten zu ermöglichen. Unmittelbar nach der Isolierung konnte nur eine schwache grüne Lumineszenz beobachtet werden. Aufgrund der offenbar geringen Stabilität der Cu-As-Bindung wurden keine weiteren Untersuchungen an dieser Substanzklasse durchgeführt.

3.4 Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym und tpypo mit sterisch anspruchsvollem, monodentaten Trialkylphosphin-Liganden

3.4.1 Synthese der Komplexe

In diesem Kapitel wird die Charakterisierung und Untersuchung der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ (**66**), $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Me})(t\text{Bu})_2)]\text{PF}_6$ (**67**), $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(t\text{Bu})_3)]\text{PF}_6$ (**68**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{Me})(t\text{Bu})_2)]\text{PF}_6$ (**69**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(t\text{Bu})_3)]\text{PF}_6$ (**70**) beschrieben.

Die Synthese der fünf Verbindungen **66-70** wurde über die Umsetzung von äquimolaren Mengen des entsprechenden Tripod-Liganden mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, gefolgt von dem entsprechenden Tri(alkyl)phosphin, erreicht.



Schema 3.4.1.1: Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe **66**, **67**, **68**, **69** und **70**.

Die isolierten Produkte wurden als farblose Feststoffe (tpym-Liganden) oder gelbe bis orangefarbene Feststoffe (tpypo-Ligand) erhalten. Bis auf **66** zeigten sich alle Komplexe durch schlechte Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln aus. Aus diesem Grund wurden die NMR-Spektren mit Ausnahme von **66** in CD_3CN aufgenommen.

Die Verbindungen **66-70** wurden durch NMR-Spektroskopie, ESI^+ -Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Von den Verbindungen **66**, **67**, **68** und **70** wurden zudem die Molekülstrukturen durch Kristallstrukturanalyse erhalten.

Wie auch in dem vorangegangenen Kapitel 3.3 konnten die Komplex-Kationen *via* ESI^+ -Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den Triarylphosphin-Derivaten (Kapitel 3.3) wurden die Komplex-Kationen sogar in deutlich höherer Häufigkeit detektiert. Für

66 und **68** stellen die Komplex-Kationen die Basispeaks der Messung dar, während die Komplex-Kationen bei den anderen drei Verbindungen natürliche Häufigkeiten von 10-49 % aufweisen. Besonders die beiden Komplex-Kationen mit tpym-Liganden zeigen geringe natürliche Häufigkeiten für die Komplex-Kationen. Hier stellen Fragmente des Typs $[\text{Cu}(\text{Tripod})]^+$ die Basispeaks dar. In Tabelle 3.4.1.1 sind die Fragmente und deren hochaufgelöste Massen zusammengefasst.

Tab. 3.4.1.1: Zusammenfassung der massenspektroskopisch nachgewiesenen Komplex-Kationen von **66-70**. (ESI⁺)

Verbindung	Fragment	gefunden $[m/z]$	berechnet $[m/z]$
66	$[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]^+$	624.2326 (100)	624.2326
67	$[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Me})(\text{tBu})_2)]^+$	504.1385 (49)	504.1389
68	$[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{tBu})_3)]^+$	546.1857 (100)	546.1859
69	$[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{Me})(\text{tBu})_2)]^+$	470.1776 (25)	470.1781
70	$[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tBu})_3)]^+$	512.2244 (10)	512.2250

In Abbildung 3.4.1.1 sind die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **66**, **67** und **68** abgebildet. Deutlich zu erkennen sind in allen drei Spektren die vier Signale der Protonen H3, H4, H5 und H6 der Pyridin-Ringe. Anhand der Spektren von **67** und **68** lässt sich der +I-Effekt des monodentaten Phosphin-Liganden erkennen. Durch die Alkyl-Substituenten des Phosphins wird Elektronendichte in die Cu-P-Bindung doniert, wodurch das Cu(I)-Ion elektronenreicher wird. Die Erhöhung der Elektronendichte am Cu(I)-Atom hat direkten Einfluss auf das in Nachbarposition zum bindenden Stickstoff-Atom sitzenden Proton H6. Da der +I-Effekt ausgehend von $\text{P}(\text{tBu})_2(\text{Me})$ zu $\text{P}(\text{tBu})_3$ zunimmt, kann eine Hochfeldverschiebung des H6-Protons beobachtet werden ($\delta_{\text{H}} = 8.29 \rightarrow 8.11$ ppm).

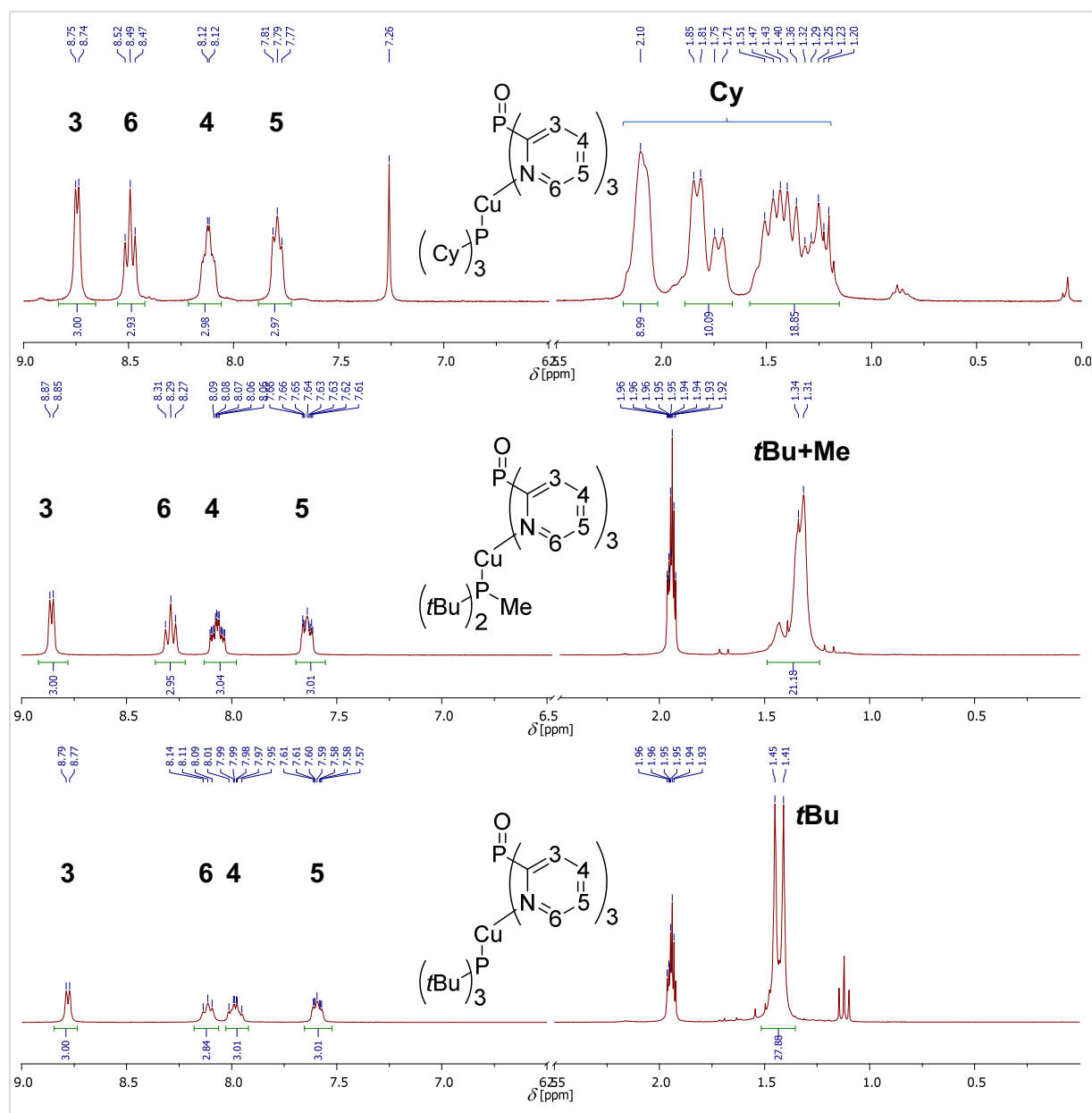


Abb. 3.4.1.1: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **66** (oben), **67** (mitte) und **68** (unten) ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$, 300 MHz, 300 K).

Für die Verbindungen **66**, **67**, **68** und **70** wurden Molekülstrukturen mittels Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 3.4.1.2 und 3.4.1.3). Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer Acetonitril-Lösung mit Diethylether bei 300 K erhalten werden.

Verbindungen **66**, **67** und **70** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, während **68** im orthorhombischen Kristallsystem kristallisiert. Verbindung **66** besitzt die Raumgruppe Cc , **67** die Raumgruppe $P2_1/c$ und **70** die Raumgruppe $C2/m$, alle mit je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Verbindung **68** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit ebenfalls vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **70** besitzt zudem eine Spiegelebene, die durch den N2-Pyridin-Ring verläuft.

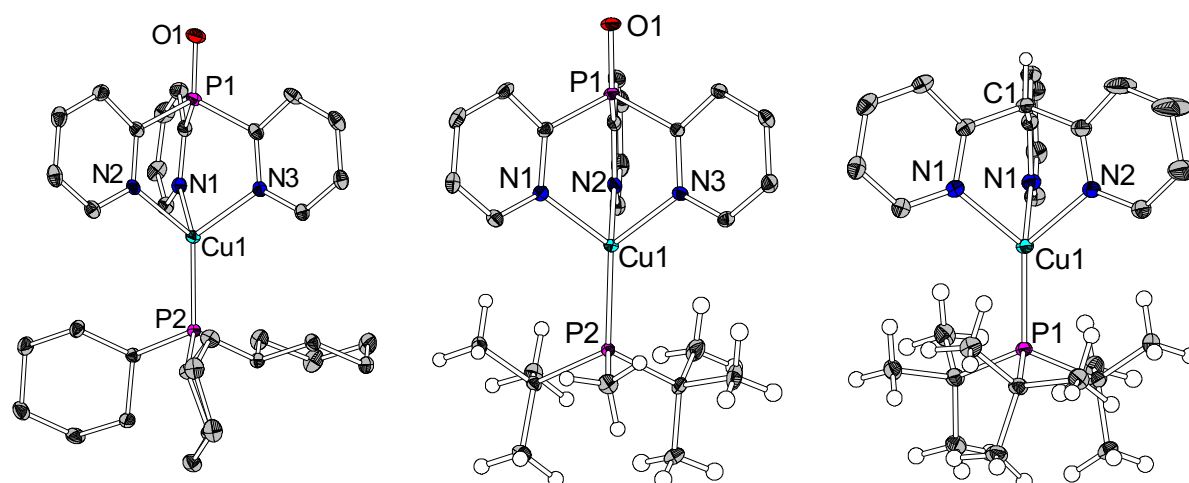


Abb. 3.4.1.2: Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ (**66**, links), $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Me})(\text{tBu})_2)]\text{PF}_6$ (**67**, mitte) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (**70**, rechts) (Anionen und H-Atome der Pyridin-Ringe und der Cyclohexyl-Ringe wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt; thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Aufgrund der Tatsache, dass die Bindungslängen und -winkel der drei in Abbildung 3.4.1.2 dargestellten Molekülstrukturen weitestgehend in den Bereichen der in dieser Arbeit bereits präsentierten Verbindungen liegen, erfolgt lediglich eine Diskussion der Abwinklung α entlang P1-Cu1-P2 bzw. C1-Cu1-P1. Die drei Molekülstrukturen weisen eine abnehmende Verzerrung entlang der Z-Cu-P-Achse auf ($Z = \text{C1}, \text{P1}$). So nimmt die Abwinklung α von $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ (**66**) ($\alpha = 4.1^\circ$) hin zu $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (**70**) ($\alpha = 0.2^\circ$) deutlich ab, wodurch bereits durch die Molekülstrukturen einen Trend hinsichtlich der Verzerrung bei Anregung erahnen lässt.

Darüber hinaus kann anhand der Gegenüberstellung von **67** und **70** die unterschiedliche Stellung der Pyridin-Ringe zum Cu(I)-Atom deutlich gemacht werden. Wie bereits in Abschnitt 3.3.4.1 diskutiert, umgeben die Pyridin-Ringe des tpypo-Liganden aufgrund der stumpfen Bindungswinkel N-Cu-N und längeren C-P-Bindungen der verbrückenden Gruppe (CH vs. P=O) das Cu(I)-Ion stärker. Hierdurch rücken Tripod-Ligand (tpypo), Cu(I)-Kation und monodentater Ligand näher zueinander und die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Liganden nehmen zu. Hierauf ist auch die komplett andere Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (**68**) zurückzuführen. Aufgrund der sterischen Hinderung der Liganden ist hier die trigonal-planare Koordination des Cu(I)-Ions durch zwei Pyridin-Ringe und das monodentate Phosphin, sowie eine schwache Wechselwirkung zwischen Sauerstoff-Atom und Cu(I)-Zentrum bevorzugt gegenüber der tetraedrischen Koordination bei **70**.

In Kombination mit der Molekülstruktur von **70** kann ein experimenteller Beweis für den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Tripod-Liganden tpym und tpypo dargelegt werden.

Die Bindungslängen und Winkel der drei Verbindungen **66**, **67** und **70** sind in Tabelle 3.4.1.2 zusammengefasst.

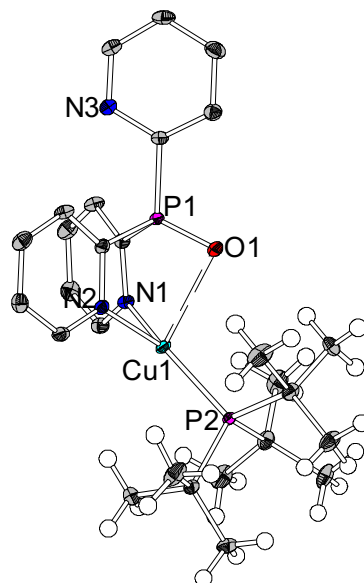


Abb. 3.4.1.2: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{t-Bu})_3)]\text{PF}_6$ (**68**). (Anionen und H-Atome der Pyridin-Ringe und der Cyclohexyl-Ringe wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt; thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu1-N1 2.075(2); Cu1-N2 2.101(2); Cu1-O1 2.502(2); Cu1-P1 2.196(1); N1-Cu1-N2 91.0(1); N1-Cu1-P1 136.7(1); N2-Cu1-P1 131.8(1); O1-Cu1-P1 107.7(5); P1-Cu1-P2 138.8(2).

Tab. 3.4.1.2: Vergleich der Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ (**66**), $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Me})(\text{t-Bu})_2)]\text{PF}_6$ (**67**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{t-Bu})_3)]\text{PF}_6$ (**70**).

	66	67	70
Cu1-N1	2.109(2)	2.134(1)	2.129(1)
Cu1-N2	2.131(2)	2.118(1)	2.156(1)
Cu1-N3	2.104(2)	2.137(2)	2.129(1)*
Cu1-P2	2.214(1)	2.231(1)	2.230(1)
C2-Z	1.810(2)	1.813(2)	1.516(2)
N1-Cu1-P2	119.5(1)	121.5(1)	126.8(3)
N2-Cu1-P2	126.7(1)	124.6(1)	127.1(1)
N3-Cu1-P2	123.8(1)	124.0(1)	126.8(3)*
N1-Cu1-N2	90.7(1)	95.3(1)	87.3(1)
N1-Cu1-N3	98.2(1)	88.3(1)	88.4(1)*
N2-Cu1-N3	89.4(1)	93.9(1)	87.3(1)*
C2-Z-C2	101.2(1)	102.0(1)	112.1(1)
Z-Cu-P	175.9(2)	178.2(2)	179.8(0)

* Die Bindungslängen und -winkel sind aufgrund einer Spiegelebene symmetrieäquivalent.

3.4.2 Quantenchemische Rechnungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für die Komplex-Kationen der Verbindungen **66** und **68** präsentiert. Die Rechnungen wurden von MARIUS KLEIN durchgeführt. Als Funktional wurde PBE⁶⁷ und als Basissatz def2-TZVPP^{68,69} verwendet. Die Optimierung der S₀- und T₁-Zustände sowie die Berechnung der Grenzorbitale und deren Energie wurde mittels *DFT*-Methoden erreicht.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Molekülstruktur von **68** erst während des Schreibens dieser Arbeit erhalten wurde. Die quantenchemische Studie erfolgte deutlich früher und kann, bezogen auf **70** zur Erklärung des erwarteten Trends hinsichtlich der Verzerrung und der Emissionsfarbe herangezogen werden

Zunächst wurden die S₀- und T₁-Strukturen der Komplex-Kationen von **66** und **68** berechnet, um einen Trend hinsichtlich der Abwinklung des monodentaten Liganden bei Komplexen mit alkylsubstituierten Phosphinen zu erhalten. Hierfür wurden die optimierten S₀- und T₁-Strukturen mit jenen des [Cu(tpyo)(PPh₃)]⁺ verglichen. Bereits hier zeigt sich, dass die Verwendung von P(Cy)₃ eine geringere Abwinklung α bei Anregung des Moleküls von 28.7° verglichen mit [Cu(tpyo)(PPh₃)]⁺ (α = 32.8°) ermöglicht. Eine weitere Verringerung der Verzerrung wird durch die Verwendung von P(*t*Bu)₃ erreicht. Durch die ausladenden und frei drehbaren *t*-Butylgruppen wird der sterische Anspruch des monodentaten Liganden signifikant erhöht, verglichen mit den Cyclohexyl-Substituenten. Hierdurch sinkt die Abwinklung α im T₁-Zustand auf einen Wert von 9.3°, was gleichzeitig den geringsten Wert aller in dieser Arbeit berechneten Cu(I)-Tripod-Komplexe darstellt (Abb. 3.4.2.1).

Der sterische Anspruch des P(*t*Bu)₂(Me) dürfte wohl zwischen P(Cy)₃ und P(*t*Bu)₃ liegen. Ebenso ist davon auszugehen, dass der hier abgebildete Trend ebenfalls bei den Cu(I)-Komplexen mit tpym (**47**) als Ligand gilt.

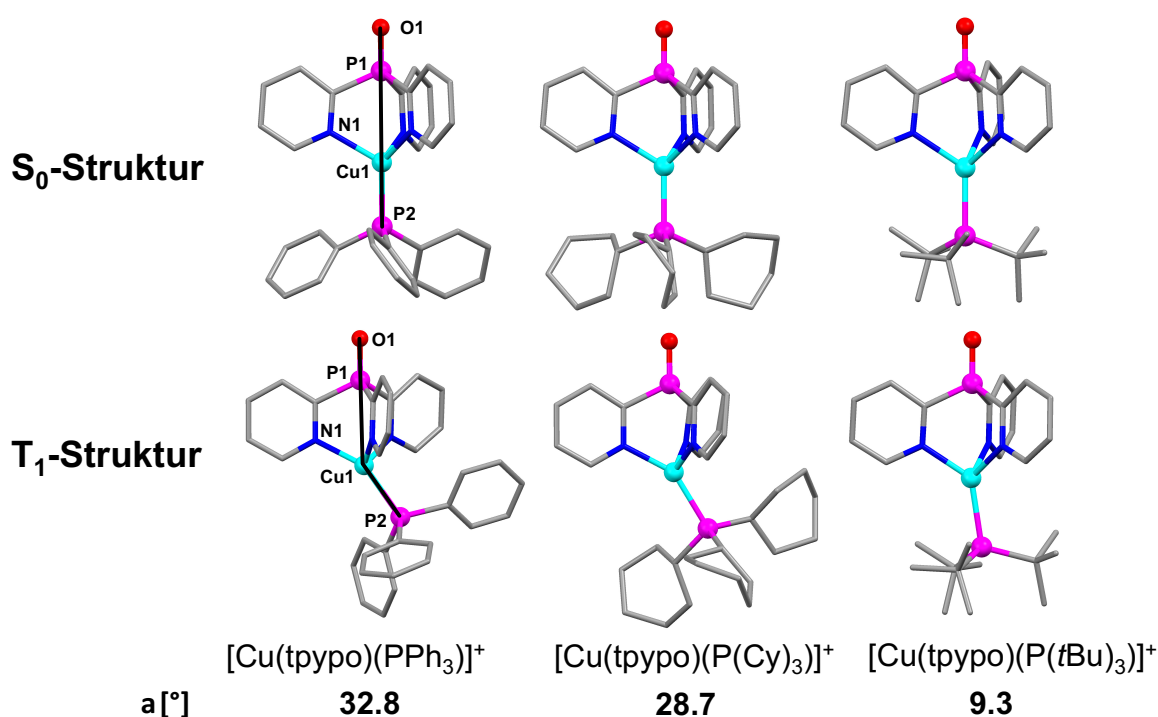


Abb. 3.4.2.1: Gegenüberstellung der S₀- und T₁-Zustände der Komplex-Kationen [Cu(tpyo)(PPh₃)]⁺, [Cu(tpyo)(PCy₃)]⁺ und [Cu(tpyo)(PtBu₃)]⁺ (PBE/def2-TZVPP).

Als nächstes wurden die Lagen der Grenzorbitale und deren Energien berechnet. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Kapiteln, sind bei [Cu(tpyo)(PtBu₃)]⁺ lediglich zwei der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale quasi-entartet. Das HOMO-1 und das HOMO liegen bei einer Energie von $E = -7.6$ eV und zeigen eine Lokalisierung, die hauptsächlich auf dem Cu(I)-Atom und den bindenden Stickstoff-Atomen liegt. Das LUMO und das LUMO+1 liegen bei einer Energie von $E = -5.5$ eV und sind jeweils auf zwei der drei Pyridin-Ringe lokalisiert (Abb. 3.4.2.2).

Die energetische Differenz zwischen den beiden Grenzorbital-Paaren beträgt somit $\Delta E = 2.1$ eV. Damit ist die Energiedifferenz der beiden Grenzorbitale kleiner verglichen mit [Cu(tpyo)(P(*o*Tol)₃)]⁺ ($\Delta E = 2.2$ eV) und dementsprechend ist auch eine rotverschobene Emission im Vergleich zu den Derivaten mit arylsubstituierten Phosphinen zu erwarten.

Darüber hinaus ist aufgrund der guten räumlichen Trennung der Grenzorbitale und deren Lokalisierung von einem hohen MLCT-Charakter der Übergänge auszugehen.

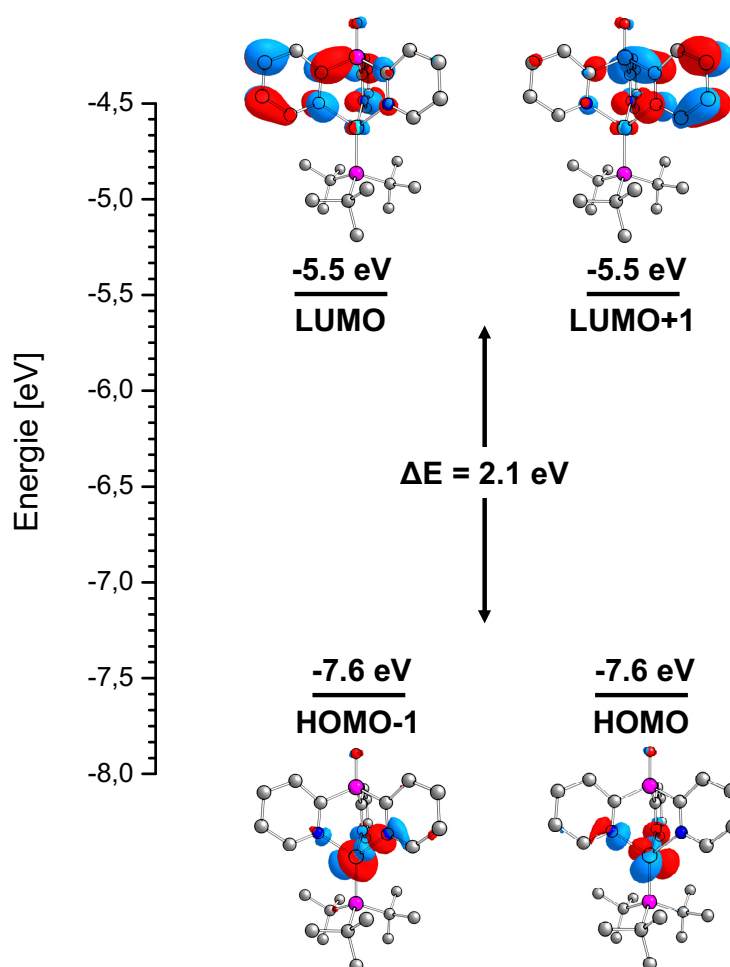


Abb. 3.4.2.2: Energieniveauschema der Grenzorbitale von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\phi\text{Bu})_3)]^+$, sowie die entsprechenden Molekülorbitale im Grundzustand S_0 (PBE/def2-TVZPP).

Eine Interpretation der Ergebnisse der Rechnungen für **68** ist aufgrund der Abweichung zu der Molekülstruktur in diesem Zusammenhang schwierig, (Abb. 3.4.1.2). Es ist davon auszugehen, dass im Fall des tpyo-Liganden aufgrund der sterischen Hinderung (vgl. Abschnitt 3.4.1) die Ausbildung einer trigonal-planaren Struktur mit einer schwachen Koordination des PO-Sauerstoff-Atoms energetisch günstiger ist als die tridentate Bindung des Liganden. Eine Verifizierung der erhaltenen Molekülstruktur von **68** kann anhand der übrigen Analytik nicht erfolgen. So zeigen z.B. die ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur lediglich einen Signalsatz für die Pyridin-Ringe. Bei einer permanent vorliegenden trigonal-planaren Struktur auch in Lösung würde man einen weiteren Signalsatz für den freien Pyridin-Ring erwarten. An dieser Stelle könnte ein ^1H -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen Aufschluss geben, ob es sich in Lösung um ein thermisches Gleichgewicht beider Spezies handelt.

Da die Molekülstruktur von **70** jedoch analog zu der berechneten Struktur im Kristall vorliegt, ist hier davon auszugehen, dass ein ähnlicher Trend zumindest für die methan-verbrückten Komplexe vorliegt. Jedoch muss auch hier in Betracht gezogen werden, dass die Struktur, welche für **70** im

Kristall beobachtet wird, mit einer entsprechenden trigonal-planaren Struktur (analog Molekülstruktur **68**) in Konkurrenz steht. Ein Hinweis könnte hierbei durch die natürlichen Häufigkeiten der Molekülpeaks in der ESI⁺-Messung bezogen werden. Die Wechselwirkung zwischen PO-Sauerstoffatom und Cu(I) erhöht die Stabilität des trigonal-planaren Komplexes. Da diese Wechselwirkung bei dem methyl-verbrückten Tripod-Liganden nicht möglich ist und als Konsequenz daraus auch die Stabilität deutlich geringer ist wird der Molekülpeak von **70** mit einer deutlich geringeren natürlichen Häufigkeit beobachtet (**70**: 10 % vs. **68**: 100 %).

Auch die im kommenden Kapitel beobachteten, geringeren Quantenausbeuten der Komplexe **68** und **70** könnten auf das Vorliegen einer anderen Struktur in beiden Fällen hinweisen.

3.4.3 Photophysikalische Messungen

Im Folgenden werden die photophysikalischen Messdaten der Verbindungen **66-70** präsentiert und diskutiert. Hierfür wurden Pulver-Emissionsspektren der Verbindungen **66-68** aufgenommen. Die Messung der Quantenausbeuten von **66-70** erfolgte durch ALEXANDER SCHINABECK aus der Arbeitsgruppe YERSIN an der Universität Regensburg.

Die Emission der drei Verbindungen **66-68** liegt mit Wellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 505\text{-}534\text{ nm}$ im grünen bis gelbgrünen Bereich. Die Verbindungen **69** und **70** lumineszieren im blauen bis türkisfarbenen Bereich. In beiden Fällen wird eine signifikante Rotverschiebung der Emission verglichen zu den Derivaten mit Triarylphosphinen beobachtet.

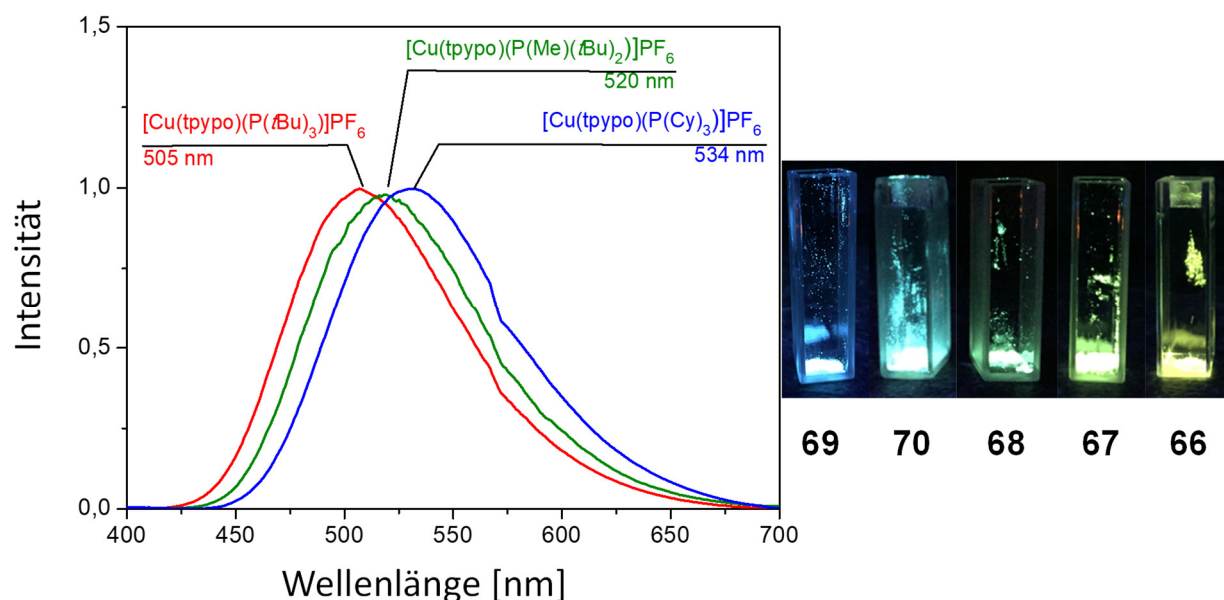


Abb. 3.4.3.1: Emissionsspektren der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ (**66**), $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Me})(\text{tBu})_2)]\text{PF}_6$ (**67**) und $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (**68**) (links), sowie Bilder der lumineszierenden Feststoffe **66-68** sowie $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{Me})(\text{tBu})_2)]\text{PF}_6$ (**69**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (**70**) unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$).

Die Quantenausbeuten der Verbindungen **66-68** mit tpyo als Tripod-Ligand betragen $\Phi_{\text{PL}} = 0.36\text{-}0.74$. Die niedrigste Quantenausbeute besitzt **66**, was auf die geringe Rigidität der Cyclohexyl-Reste (Desaktivierung durch Schwingung) und den geringen sterischen Anspruch des monodentaten Liganden (Abwinklung) zurückzuführen ist.

Die Quantenausbeuten der beiden Cu(I)-Komplexe mit $\text{P}(\text{Me})(\text{tBu})_2$ zeigen die höchsten Quantenausbeuten mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.74$ (**67**) und 0.88 (**69**). Dabei zeigt Verbindung **69** die **zweithöchste Quantenausbeute Φ_{PL}** aller Verbindungen, die in Kapitel II untersucht wurden.

Auffällig sind die geringeren Quantenausbeuten der beiden Verbindungen **68** und **70** mit $P(\textit{tBu})_3$ als monodentatem Liganden. Aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des $P(\textit{tBu})_3$ -Liganden müsste hier eine höhere Quantenausbeute, verglichen mit den beiden Komplexen **67** und **69** beobachtet werden. Die Molekülstruktur von **68** könnte hierfür eine Erklärung liefern. Durch die trigonal-planare Struktur ist die Rigidität des Komplexes deutlich geringer, als bei einer tetraedrischen Koordination. Hierdurch wird vermutlich eine stärkere Verzerrung bei Anregung im Vergleich zu **67** beobachtet, welche sich wiederum in geringeren Quantenausbeuten äußert. Darüber hinaus eröffnet der ungebundene Pyridin-Arm weitere nicht-radiative Desaktivierungspfade, z.B. durch Rotation.

Die geringere Quantenausbeute von **70** kann so jedoch nicht erklärt werden. Da Verbindung **70** im Gegensatz zu **68** die erwartete tetraedrische Struktur aufweist, muss auch in Betracht gezogen werden, dass es sich bei der geringeren Quantenausbeute um eine intrinsische Eigenschaft dieser Substanzklasse handelt, welche unabhängig von den strukturellen Eigenschaften vorliegt. Dies würde beispielsweise dadurch belegt, dass die Abnahme der Quantenausbeuten im Vergleich zu **67** und **69** in einem ähnlichen Bereich liegt ($\Delta\Phi_{\text{PL}}(\textbf{67-68}) = 0.14$; $\Delta\Phi_{\text{PL}}(\textbf{67-68}) = 0.16$). Für eine vollständige Aufklärung dieses Sachverhalts müssten weitere photophysikalische und quantenchemische Untersuchungen erfolgen.

Tabelle 3.4.3.1: Zusammenfassung der gemessenen photophysikalischen Werte für die Verbindungen **66-70**.

Verbindung	Tripod	monodent. Ligand	λ_{max} (300 K) [nm] ^a	Φ_{PL} (300 K) ^b
66	tpypo	$P(\text{Cy})_3$	534	0.36
67	tpypo	$P(\textit{tBu})_2(\text{Me})$	520	0.74
68	tpypo	$P(\textit{tBu})_3$	505	0.60
69	tpym	$P(\textit{tBu})_2(\text{Me})$	-	0.88
70	tpym	$P(\textit{tBu})_3$	-	0.72

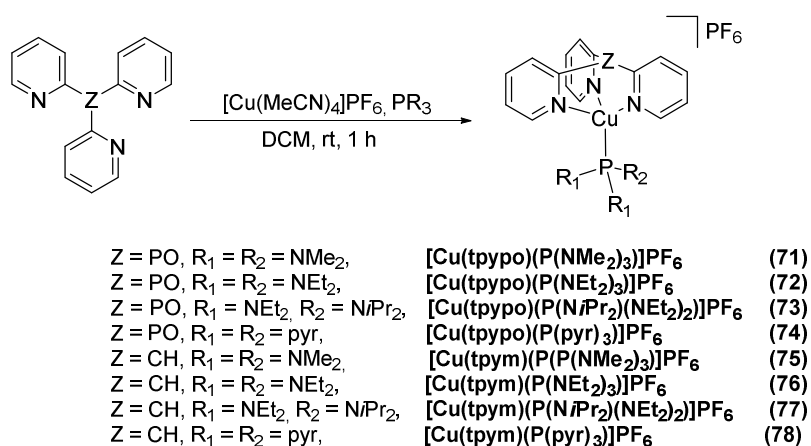
^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 .

3.5 Kationische Cu(I)-Komplexe der Liganden tpym und tpypo mit sterisch anspruchsvollen, monodentaten Tris(dialkylamino)phosphin-Liganden

3.5.1 Synthese der Komplexe

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die Darstellung und Charakterisierung von kationischen Cu(I)-Komplexen mit den Tripod-Liganden tpypo (**45**) und tpym (**47**) sowie mit verschiedenen Tris(dialkylamino)phosphinen als monodentate Liganden beschrieben. Verwendet wurden Tris(dimethylamino)phosphin ($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$), Tris(diethylamino)phosphin ($\text{P}(\text{NEt}_2)_3$), Bis(diethylamino)(di-*iso*-propylamino)phosphin ($\text{P}(\text{NEt}_2)_2(\text{N}i\text{Pr}_2)$) und Tris(pyrrolidino)phosphin ($\text{P}(\text{pyr})_3$). Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf dem Tuning der Emission. Durch die besonders elektronenreichen Tris(dialkylamino)phosphine sollte eine weitere Rotverschiebung der Emissionswellenlänge in den gelben bis orangefarbenen Bereich (tpypo-Komplexe) bzw. in den türkis bis grünen Bereich (tpym-Komplexe) gelingen. Gleichzeitig stellen die in diesem Kapitel hergestellten Verbindungen die ersten Vertreter von Cu(I)-Emitter-Materialien mit Tris(dialkylamino)phosphinen als Liganden dar.

Die Synthese der Cu(I)-Komplexe wurde wie gehabt über eine Umsetzung des jeweiligen Tripod-Liganden mit äquimolaren Mengen des Cu(I)-Salzes $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ sowie des jeweiligen Tris(dialkylamido)phosphins erreicht.



Schema 3.5.1.1: Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe 71-78.

Die Verbindungen **71-74** wurden als gelbe Feststoffe erhalten, während **75-78** als farblose Feststoffe erhalten wurden. Die Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie, ESI⁺- oder

FD⁺-Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert. Aufgrund der sehr hohen Löslichkeit der Komplexe sogar in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Hexan konnte lediglich für Verbindung **74** eine Molekülstruktur erhalten werden.

Ein konsistenter Nachweis der Komplex-Kationen gelang wiederum durch ESI⁺-Massenspektrometrie. Lediglich die beiden Verbindungen **73** und **77** erwiesen sich als zu instabil und wurden mittels FD⁺-Massenspektrometrie vermessen.

Die Komplex-Kationen sowie deren gefundenen und berechneten Massenfragmente sind in Tabelle 3.5.1.1 zusammengefasst.

Tab. 3.5.1.1: Zusammenfassung der massenspektrometrisch nachgewiesenen Komplex-Kationen von **71-78**. (ESI⁺/FD⁺)

Verbindung	Fragment	gefunden [<i>m/z</i>]	berechnet [<i>m/z</i>]
71	[Cu(tpypo)(P(NMe ₂) ₃)] ⁺	507.1250 (34)	507.1247
72	[Cu(tpypo)(P(NEt ₂) ₃)] ⁺	591.2190 (1)	591.2186
73	[Cu(tpypo)(P(NiPr ₂)(NEt ₂) ₂)] ⁺	619.2504 (40)	619.2504
74	[Cu(tpypo)(P(pyr) ₃)] ⁺	585.1700 (1)	585.1716
75	[Cu(tpym)(P(NMe ₂) ₃)] ⁺	473.1640 (23)	473.1644
76	[Cu(tpym)(P(NEt ₂) ₃)] ⁺	557.2582 (13)	557.2577
77	[Cu(tpym)(P(NiPr ₂)(NEt ₂) ₂)] ⁺	585.2894 (100)	585.2896
78	[Cu(tpym)(P(pyr) ₃)] ⁺	551.2092 (1)	551.2108

Abbildung 3.5.1.1 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **71-74**. Das Spektrum von **73** wird im Folgenden nicht berücksichtigt, da CDCl₃ als Lösungsmittel verwendet wurde.

Im aromatischen Bereich können die vier Signale der Pyridin-Ringe (δ_{H} = 8.65-8.48, 7.94-7.89, 7.85-7.81, 7.43-7.37 ppm) detektiert werden. Die Signale der Tris(dialkylamino)phosphine werden bei literaturbekannten Verschiebungen beobachtet.^{99,100} Für **71** wird ein Dublett bei δ_{H} = 2.73 ppm detektiert, für **72** zwei Signale bei δ_{H} = 3.31 und 1.13 ppm und für **74** werden zwei verbreiterte Signale bei δ_{H} = 2.32 ppm und 1.80 ppm beobachtet.

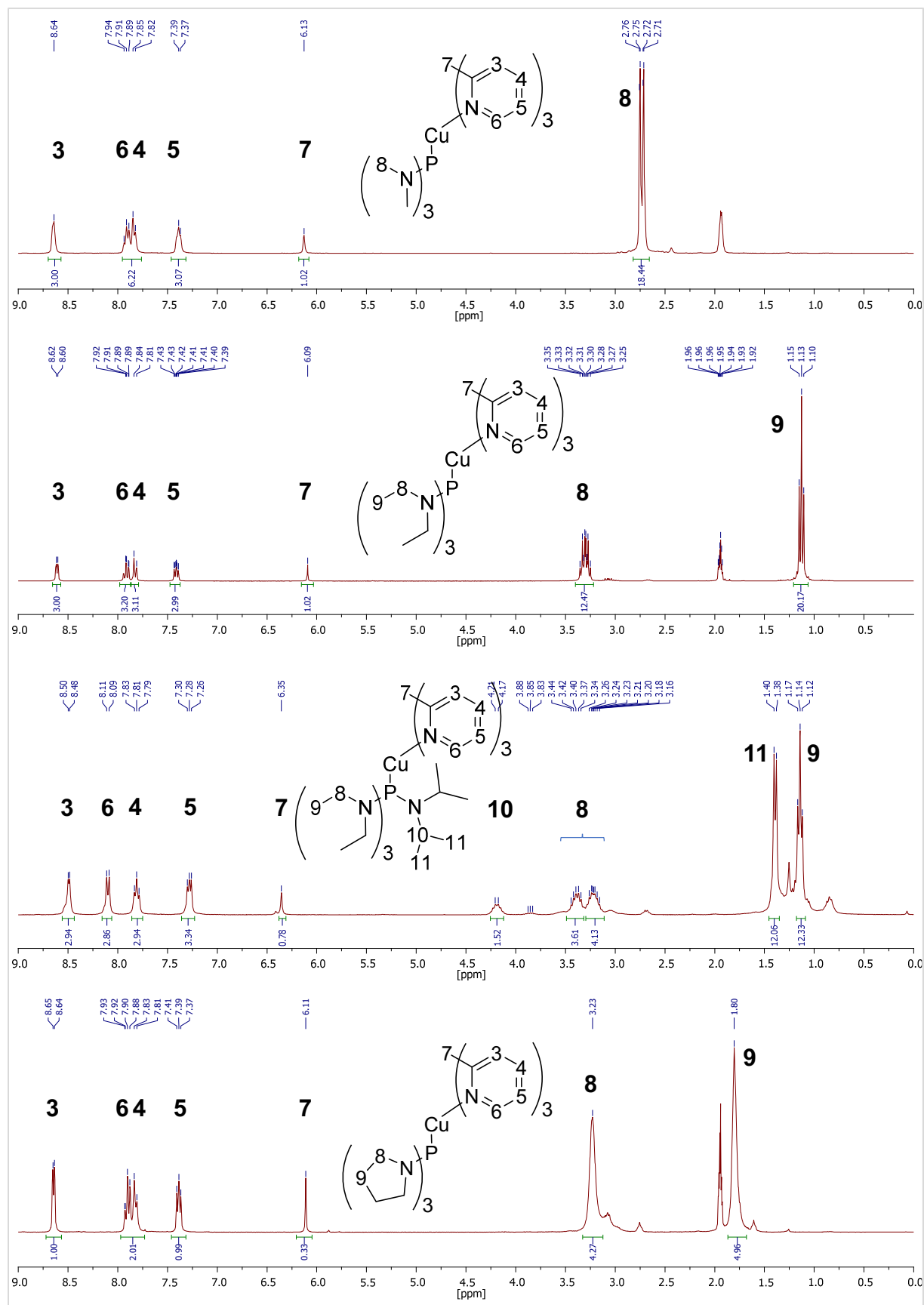


Abb. 3.5.1.1: ^1H -NMR-Spektren von **71** (oben), **72** (mitte oben), **73** (mitte unten) und **74** (unten). Bis auf **73** wurden alle NMR-Spektren in CD_3CN aufgenommen (CDCl_3 bzw. CD_3CN , 300 MHz, 300 K).

Für Verbindung **74** konnte die Molekülstruktur mittels Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer gesättigten Chloroform-Diethylether-Lösung mit *n*-Pentan erhalten.

Verbindung **74** kristallisiert als orangefarbene Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

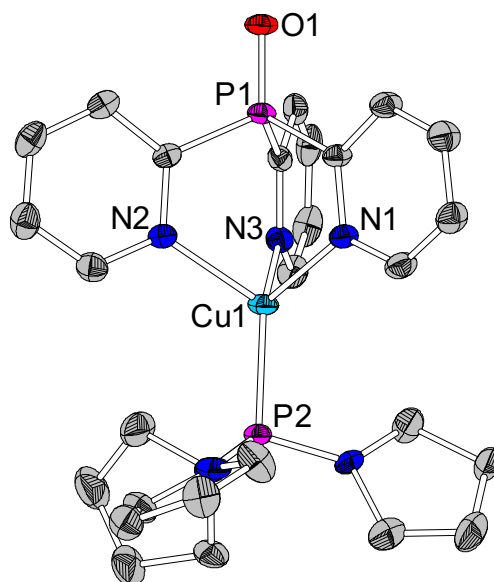


Abb. 3.5.1.2: Molekülstruktur von **74**. (H-Atome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt, thermische Ellipsoide mit 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-N1 2.071(2), Cu1-N2 2.102(2), Cu1-N3 2.089(2), Cu1-P2 2.170(1), C2-P1 1.816(3), P1-O1 1.474(2), N1-Cu1-N2 94.9(1), N2-Cu1-N3 92.5(1), N3-Cu1-N1 94.4(1), N1-Cu1-P2 125.0(1), N2-Cu1-P2 120.5(1), N3-Cu1-P2 121.6(1), C2-P1-C7 105.8(1), P1-Cu1-P2 176.9(3).

Das Cu(I)-Atom wird analog zu den in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Komplexen tetraedrisch durch den Tripod-Liganden und das monodentate Phosphin umgeben. Die gemessenen Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von **74** liegen in dem Bereich, der auch für die Cu(I)-Komplexe **56** und **57** bzw. **60** und **61** gemessen wurden. Aufgrund des eher geringen sterischen Anspruchs des $P(\text{pyr})_3$ wird in der Molekülstruktur eine Abwinklung α des monodentaten Liganden um 3.1° beobachtet ($P1\text{-Cu1-P2 } 176.9^\circ$).

3.5.2 Photophysikalische Messungen

Eine photophysikalische Charakterisierung der Verbindung **71-78** erfolgte durch Messungen der Pulver-Emissionsspektren im eigenen Arbeitskreis sowie Messungen der Quantenausbeute durch ALEXANDER SCHINABECK aus der Arbeitsgruppe YERSIN an der Universität Regensburg.

In Abbildung 3.5.2.1 sind die Pulver-Emissionsspektren der Verbindungen **71** bis **78** abgebildet sowie Bilder der lumineszierenden Feststoffe unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$). Je nach Tripod-Ligand werden Emissionen im gelben Bereich (tpypo) oder im türkis-blauen Bereich (tpym) beobachtet. Die Verbindungen **71-74** zeigen hierbei eine schwächere Emission im gelben Bereich mit Emissionsmaxima von $\lambda_{\text{max}} = 547\text{-}567 \text{ nm}$. Die Komplexe **75** bis **78** zeigen dem hingegen eine starke Lumineszenz im türkisfarbenen bis grünen Bereich mit Emissionsmaxima von $\lambda_{\text{max}} = 493\text{-}507 \text{ nm}$. Die Emissionsbanden der Verbindungen **71-78** sind breit und unstrukturiert, was auf eine Emission durch MLCT-Übergänge hinweist. Verglichen mit den entsprechenden Triarylphosphin-Komplexen lassen sich durch die Verwendung von Aminophosphin-Liganden Rotverschiebungen bis zu $\Delta\lambda = 55 \text{ nm}$ (**56-58**) und $\Delta\lambda = 66 \text{ nm}$ (**60-62**) erreichen. Auch im Vergleich zu den Trialkylphosphinen zeigen sich teilweise deutliche Rotverschiebungen der Spektren mit $\Delta\lambda = 13\text{-}62 \text{ nm}$ (**66-68**), was den stärkeren Donor-Charakter der Tris(dialkylamino)phosphine untermauert.

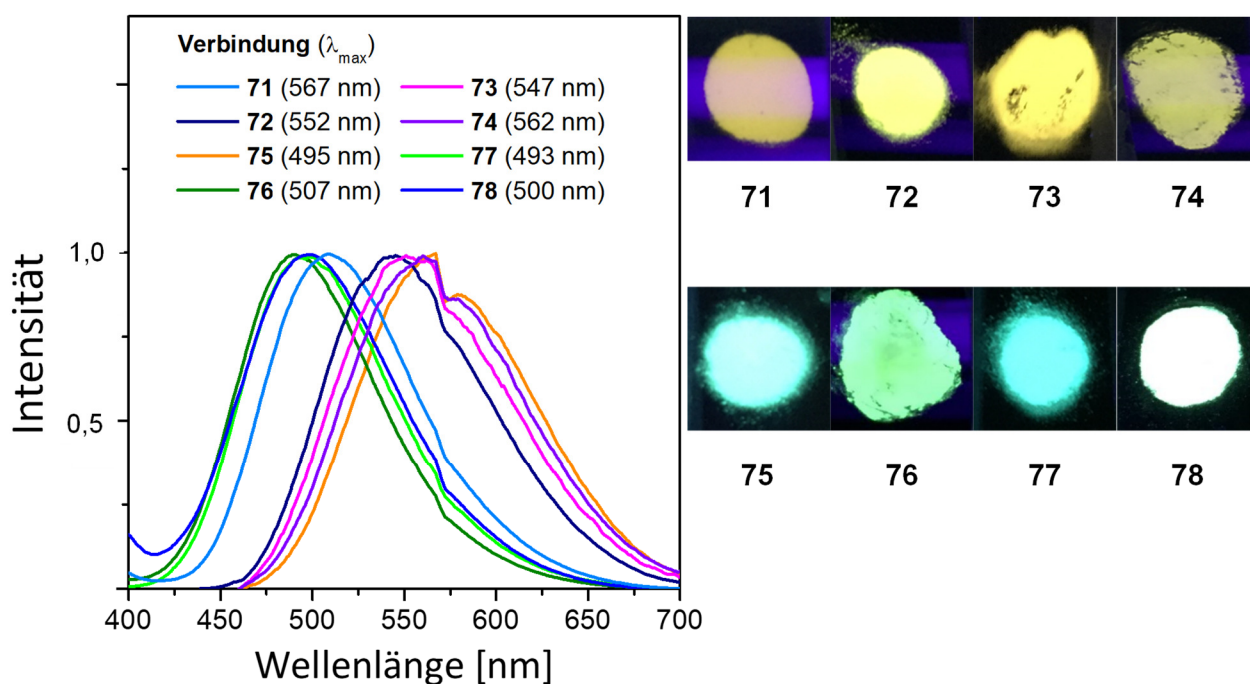


Abb. 3.5.2.1: Pulver-Emissionsspektren der Verbindungen **71-78** (links, $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) sowie Bilder der lumineszierenden Pulver unter UV-Bestrahlung (rechts, $\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$).

Auch die Quantenausbeuten der Verbindungen **71-74** und **75-78** unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Komplexe mit tpyo als Tripod-Ligand besitzen nur geringe bis moderate Quantenausbeuten von $\Phi_{\text{PL}} = 0.08\text{-}0.32$. Zudem konnte beobachtet werden, dass die Feststoffe von **71-74** schon kurze Zeit nach der Isolierung deutlich an Leuchtkraft verlieren. Eine Hypothese hierfür findet sich in der hohen Basizität der verwendeten monodentaten Phosphine und damit in ihrer starken Tendenz oxidiert zu werden. So könnte möglicherweise eine Sauerstoff-Übertragung vom Tripod auf die Tris(dialkylamido)phosphine erfolgen, wodurch eine schwächer lumineszierende Verbindung entsteht oder eine Zersetzung des Komplexes stattfindet. Dieser Prozess konnte jedoch mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie noch nicht verifiziert werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindungen **75-78** dieses Verhalten nicht zeigen und auch über längere Zeiträume, sogar an Luft-Atmosphäre stabil sind, legt unstrittig einen Zersetzungsprozess nahe. Die Verbindungen **75-78** hingegen besitzen hohe Quantenausbeuten mit Werten zwischen $\Phi_{\text{PL}} = 0.56\text{-}0.74$ und eignen sich somit ebenfalls für eine Verwendung in OLEDs. Die Werte der Emissionswellenlängen und Quantenausbeuten von **71-78** sind in Tabelle 3.5.2.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.5.2.1: Zusammenfassung der gemessenen photophysikalischen Werte für die Verbindungen **71-78**.

Verbindung	λ_{max} (300 K) [nm] ^a	Φ_{PL} (300 K) ^b
71	567	0.14
72	552	0.15
73	547	0.32
74	562	0.08
75	495	0.56
76	507	0.70
77	493	0.69
78	500	0.74

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, ^b Messungen der Quantenausbeute gelten unter Berücksichtigung einer Messungenauigkeit von ± 0.05 .

3.6 Zusammenfassung Kapitel II

In Anlehnung an das von GNEUSS *et al.* eingeführte Komplex-System $[\text{Cu}(\text{Tripod})(\text{L})]\text{WCA}$ (L = monodentates Phosphin, WCA = schwach koordinierendes Anion) konnten durch konsequente und rationale Weiterentwicklung optimierte Konzepte für hoch-effiziente Cu(I)-Emitter-Materialien entworfen und umgesetzt werden, die ein hohes Potential hinsichtlich einer Anwendung in lösungsprozessierten OLEDs besitzen.

In der Regel zeigen kationische Cu(I)-Komplexe mit zwei bidentaten Chelatliganden eine Verzerrung der Struktur bei photophysikalischer oder elektronischer Anregung von tetraedrisch nach quadratisch-planar. Durch die Verzerrung eröffnen sich nicht-radiative Desaktivierungspfade, welche zu geringeren Quantenausbeuten führen. Neben der Verzerrung spielt auch die Wechselwirkung des angeregten Moleküls mit der chemischen Umgebung eine Rolle. So neigen angeregte Cu(I)-Komplexe zur Bildung eines Exziplexes, bei dem beispielsweise Lösungsmittel-Moleküle an das formal oxidierte Cu(II) koordinieren und dieses stabilisieren. Dies führt ebenso zu einer Verringerung der Effizienz des Emitters.

Durch Erhöhung der Rigidität des Komplexes durch sterische Hinderung kann sowohl eine Verzerrung der Struktur bei Anregung als auch eine Bildung von Exziplexen verringert oder verhindert werden.

In Kapitel 3.3 konnten durch die Kombination der bereits etablierten Liganden tpyo (**45**) und tpym (**47**) mit den *ortho*-alkylierten Triarylphosphinen Tri(*ortho*-tolyl)phosphin (**50**, $\text{P}(\textit{o}\text{Tol})_3$), Tri(2-ethylphenyl)phosphin (**52**, $\text{P}(\text{EtPh})_3$) und Tri(2-*n*-butylphenyl)phosphin (**53**, $\text{P}(\textit{n}\text{BuPh})_3$) zwei Serien hoch-effizienter Cu(I)-Emitter hergestellt werden.

Dabei führten die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Reaktionen des Tripod-Liganden Tri(2-pyridyl)methan (**47**) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ und den drei *ortho*-alkylierten Triarylphosphinen **50**, **52** und **53** zu den neuen Komplexen $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{o}\text{Tol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (**57**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\textit{n}\text{BuPh})_3)]\text{PF}_6$ (**58**). Eine Charakterisierung wurde durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse erreicht.

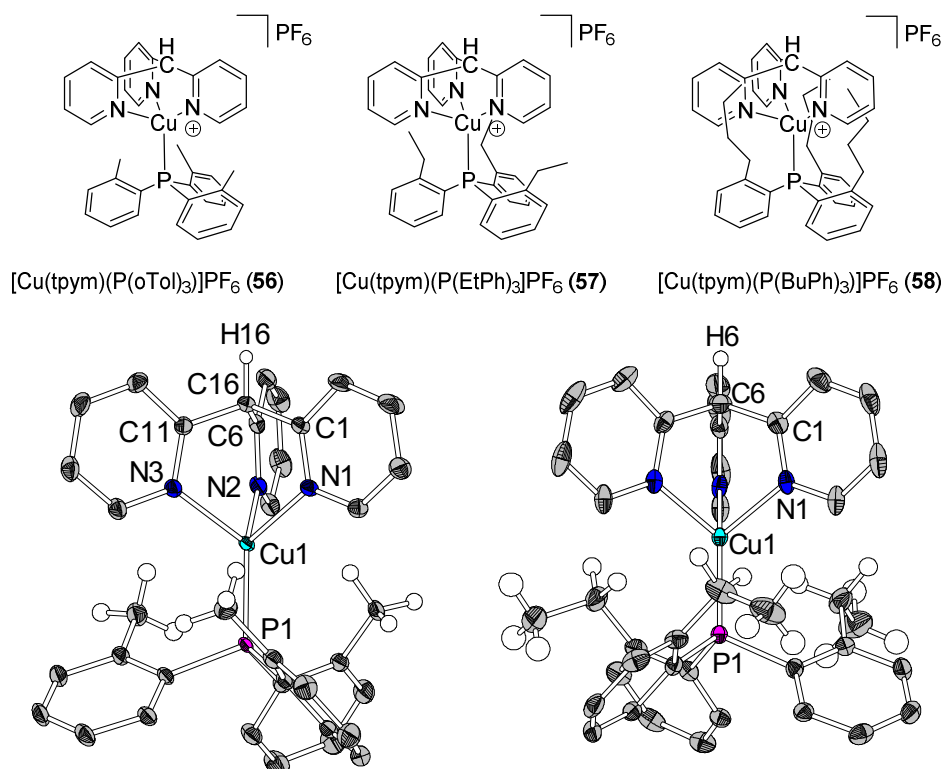


Abb. 3.6.1: Die neuen kationischen Komplexe **56**, **57** und **58** sowie die Molekülstrukturen von **56** (links) und **57** (rechts).

Mit der Verwendung der *ortho*-alkylsubstituierten Triarylphosphine wurden zwei unterschiedliche Strategien zur Optimierung der photophysikalischen Eigenschaften gegenüber $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ verfolgt: Auf der einen Seite wurde ein sterisch anspruchsvoller Ligand eingesetzt, der die Verzerrung des Moleküls entlang der C-Cu-P-Achse im angeregten Zustand um bis zu 40 % verringert (Winkel α : $32.5^\circ \rightarrow 19.3^\circ$). Auf der anderen Seite schirmen die Alkyl-Substituenten mit zunehmender Länge das Cu(I)-Atom im angeregten Zustand effektiv ab, wodurch eine Wechselwirkung des Komplexes im angeregten Zustand mit dem chemischen Umfeld (Exziplex-Bildung) minimiert wurde. Beide Effekte äußern sich in einer signifikant gesteigerten Effizienz der erhaltenen Materialien und konnten in Kooperation mittels quantenchemischer Rechnungen und photophysikalischer Messungen quantifiziert werden.

Daraus resultierend zeigen die neuen Emitter-Materialien **56**, **57** und **58** eine intensive Lumineszenz im tiefblauen Bereich, mit Emissionswellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 452\text{--}458\text{ nm}$. Die Quantenausbeuten der Verbindungen **56–58** betragen im Pulver bis zu $\Phi_{\text{PL}} = 0.86$, in einer PMMA-Matrix (1 wt%) bis zu $\Phi_{\text{PL}} = 0.75$ und in einer Dichlormethan-Lösung sogar bis zu $\Phi_{\text{PL}} = 0.76$. **Dies stellt die höchste bis heute gemessene Quantenausbeute eines Cu(I)-Komplexes in Lösung dar.**

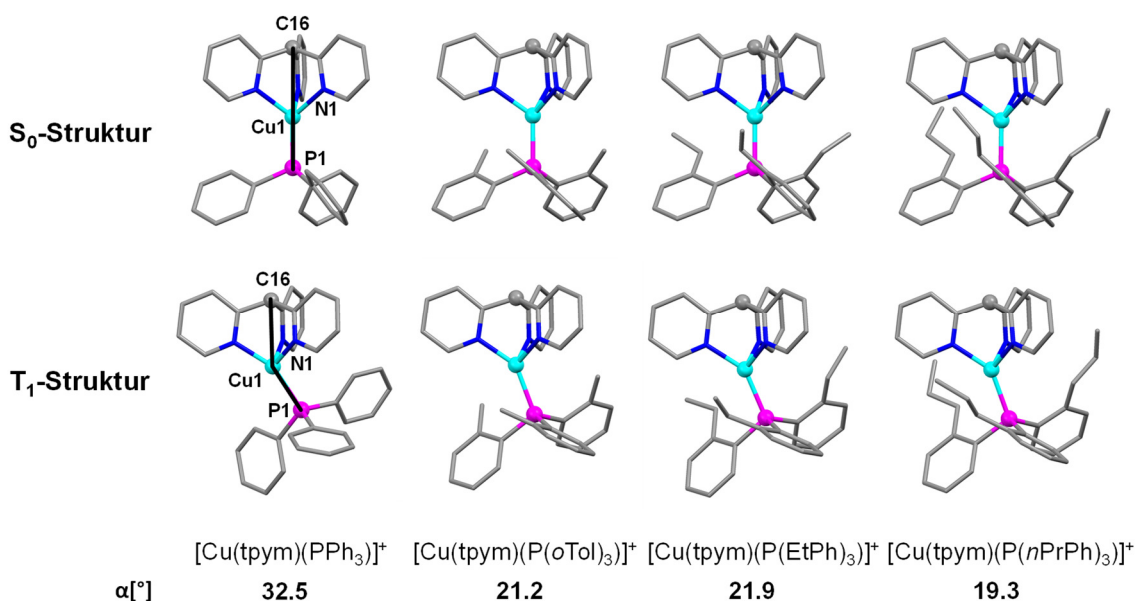


Abb. 3.6.2: Die S_0 - und T_1 -Strukturen der Komplex-Kationen von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$, **56**, **57** und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{iPrPh})_3)]^+$; Zusammenhang zwischen Substitution der Triarylphosphine und Verzerrung im angeregten Zustand.

Durch eine umfassende Untersuchung des Emissionsverhaltens, speziell der Lebensdauern der angeregten Zustände in Abhängigkeit der Temperatur konnte die Natur der Lumineszenz umfassend nachvollzogen werden. So zeigt die Verbindungen **56** eine kombinierte Emission aus TADF und Phosphoreszenz (*dual mode emission*), welche sich bei Raumtemperatur aus 37 % TADF und 67 % Phosphoreszenz zusammensetzt. Darüber hinaus weist **56** mit $\Delta E(\text{I-III}) = 7 \text{ cm}^{-1}$ eine ungewöhnlich hohe Nullfeldaufspaltung für einen Cu(I)-Emitter auf, die zu einer kurzlebigen und dominanten Phosphoreszenz führt. **Ein Novum für Cu(I)-Emitter-Materialien** stellt in diesem Zusammenhang die **deutlich kurzlebige Phosphoreszenz** ($\tau_{\text{r,Phos}} = 23 \text{ } \mu\text{s}$) verglichen mit der thermisch-aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) ($\tau_{\text{r,TADF}} = 43 \text{ } \mu\text{s}$) dar.

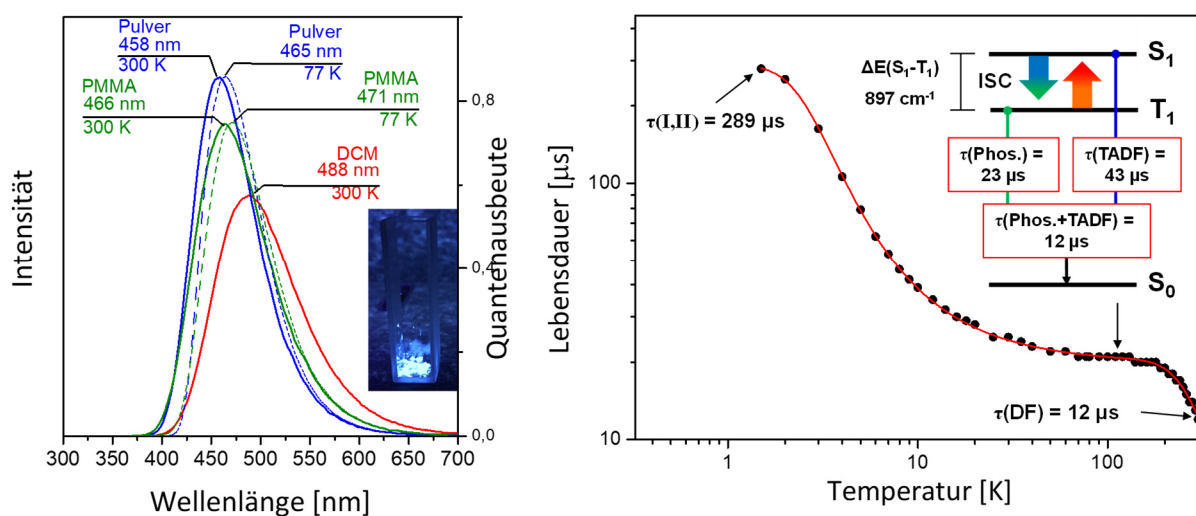


Abb. 3.6.3: Emissionsspektren von **56** in verschiedenen Medien sowie temperaturabhängige Messung der Emissions-Lebensdauer und photophysikalische Kenndaten von **56**.

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. CHE an der University of Hong Kong konnten bereits erste OLEDs mit Komplex **56** gebaut werden. Die hergestellte OLED zeigt eine maximale externe Quanteneffizienz (EQE) von $\eta_{\text{ext}} = 1.24\%$ und eine maximale Leuchtdichte von 12 cd m^{-2} (Abb. 4.2.15). Eine verbesserte Performance ist nach einer weiteren Optimierung der Gerätestruktur zu erwarten.

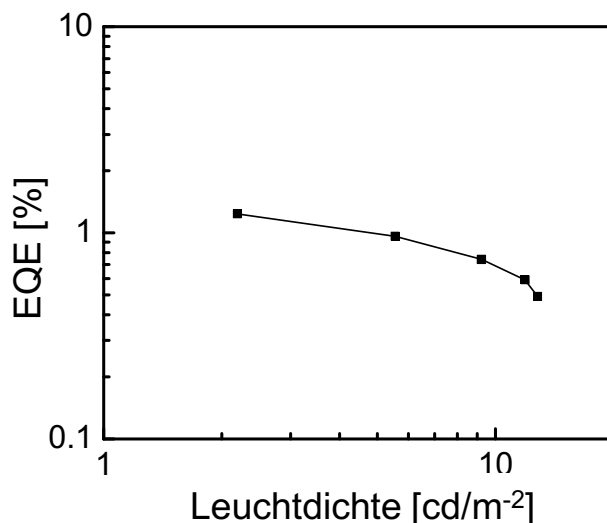


Abb. 3.6.4: Messkurve der EQE einer OLED mit $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) (Aufbau: ITO/PEDOT:PSS/CzSi: Cu complex(8 wt%)/TSP01/TPBi/LiF/Al)

In Kapitel 3.3.4 wurden analog durch Umsetzung von Tri(2-pyridyl)phosphinoxids (**45**) mit den drei *ortho*-alkylierten Triarylphosphinen **50**, **52** und **53** die neuen Cu(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**60**), $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (**61**) und $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{nBuPh})_3)]\text{PF}_6$ (**62**) generiert und durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse und teilweise durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

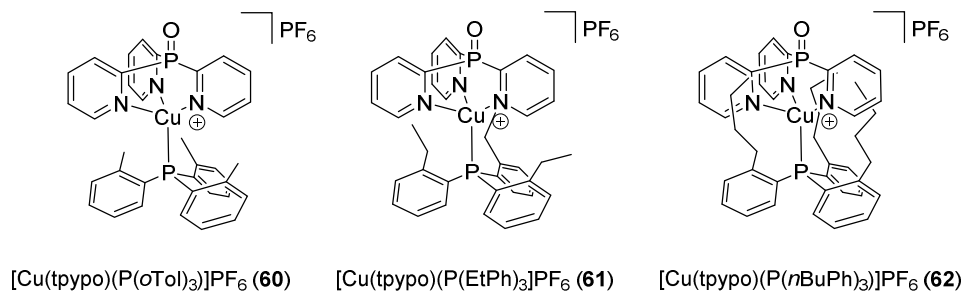


Abb. 3.6.5: Die neuen kationischen Komplexe **60-62**.

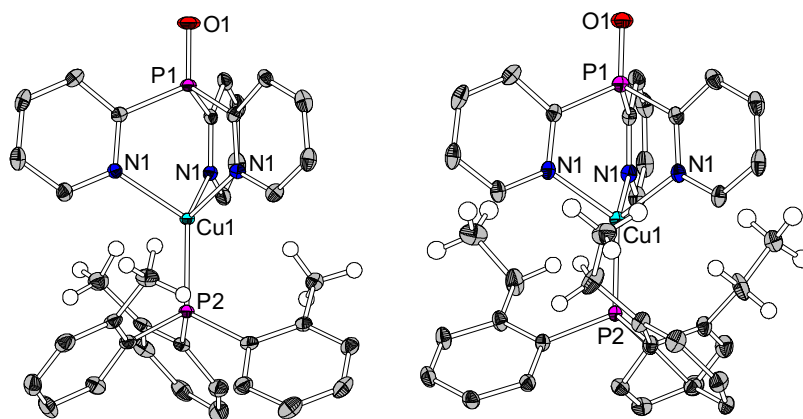


Abb. 3.6.6: Molekülstrukturen von **60** (links) und **61** (rechts).

Durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die Verzerrung der Komplexe im angeregten Zustand aufgrund des größeren sterischen Anspruchs von **45** im Vergleich zu **47** nochmals stärker unterbunden wird. Die Verzerrung des Moleküls entlang der P-Cu-P-Achse konnte um bis zu 53 % verringert werden (Winkel α : $32.8^\circ \rightarrow 15.1^\circ$).

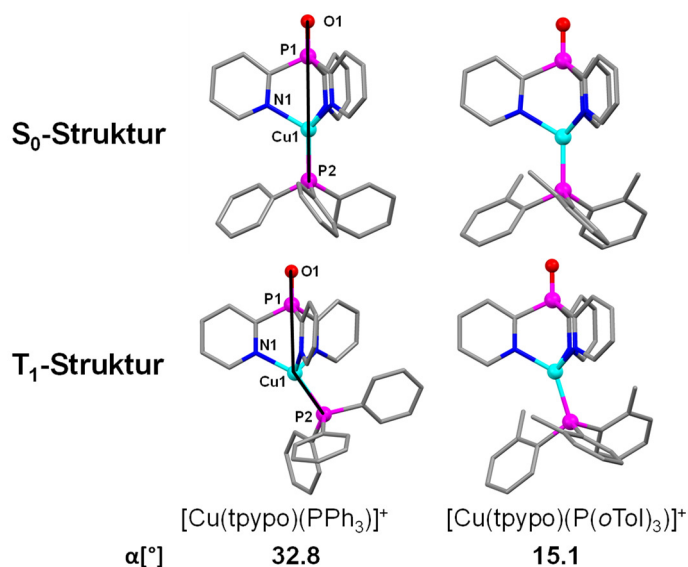


Abb. 3.6.7: Die S₀- und T₁-Strukturen der Komplex-Kationen von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$ und **60**: Zusammenhang zwischen Substitution der Triarylphosphine und Verzerrung im angeregten Zustand.

Photophysikalische Untersuchungen der Verbindungen **60**, **61** und **62** identifizierten diese als hoch-effiziente Emitter-Materialien. So zeigen die Verbindungen neben einer intensiven Lumineszenz im türkisgrünen Bereich mit Emissionswellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 501\text{-}508\text{ nm}$ auch hohe Quantenausbeuten. Mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.95$ im Pulver und $\Phi_{\text{PL}} = 0.84$ stellen die Verbindungen **61** bzw. **62** die höchsten Quantenausbeuten dieser Arbeit in den jeweiligen Medien dar. Die Verbindungen zeigten darüber hinaus **Quantenausbeuten in Dichlormethan-Lösung von bis zu $\Phi_{\text{PL}} = 0.71$,**

wobei es sich um den **zweithöchsten jemals gemessenen Wert für Cu(I)-Komplexe** handelt (siehe 58).

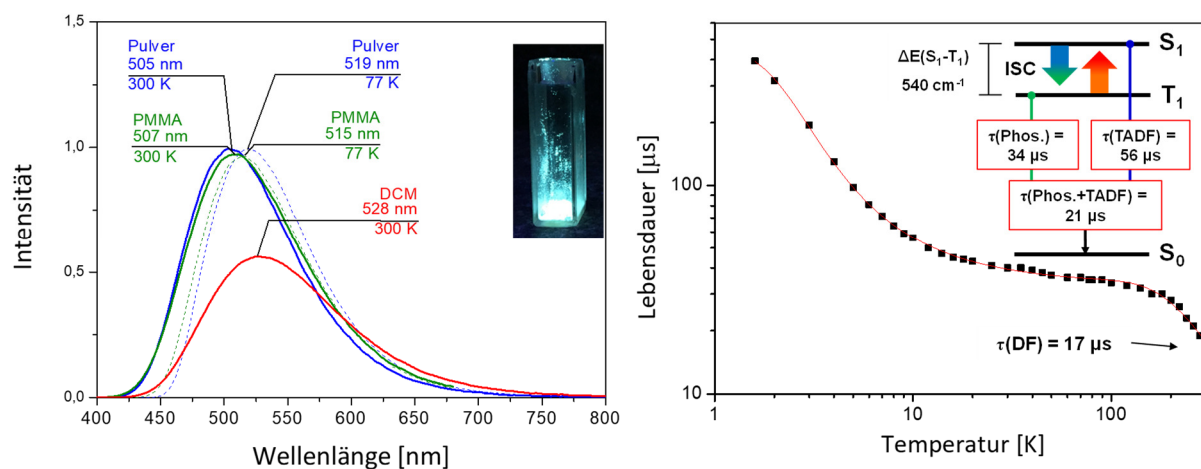


Abb. 3.6.8: Emissionsspektren von **60** in unterschiedlichen Medien sowie temperaturabhängige Messung der Lebensdauer und photophysikalische Kenndaten für **60**.

Analog zu **56** wurde für **60** eine Messung der Lebensdauern in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt, um die Natur der Emission eingehend zu untersuchen. Dabei weist die Emission mit 37 % TADF und 63 % Phosphoreszenz die gleiche Zusammensetzung wie **56** auf. Im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{AsPh}_3)]\text{PF}_6$ (20 % TADF/ 80 % Phosphoreszenz) wird ein um 17 % größerer Anteil der TADF an der Gesamtintensität der Emission beobachtet.

In Kapitel 3.3.5 wird die Synthese arsenhaltiger Cu(I)-Komplexe beschrieben. Dabei wurde der bereits bekannte Tripod-Ligand tpyas mit $\text{P}(\text{oTol})_3$ (**50**) kombiniert sowie der monodentate Ligand $\text{As}(\text{oTol})_3$ (**51**) mit den beiden Tripod-Liganden tpyo (**45**) und tpym (**47**).

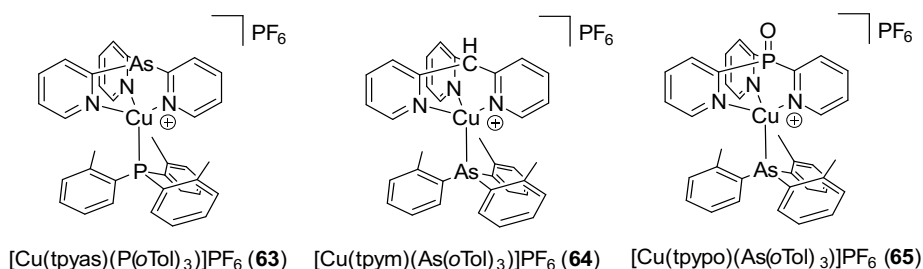


Abb. 3.6.9: Neue arsenhaltige Verbindungen **63-65**.

Als Resultat wurden die drei neuen Cu(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpyas})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**63**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{As}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**64**) und $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{As}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**65**) erhalten. Eine Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalytik. Für Komplex

63 wurde zudem eine Molekülstruktur erhalten. Aufgrund der geringen Stabilität der Komplexe wurden nur wenige photophysikalische Messungen vorgenommen.

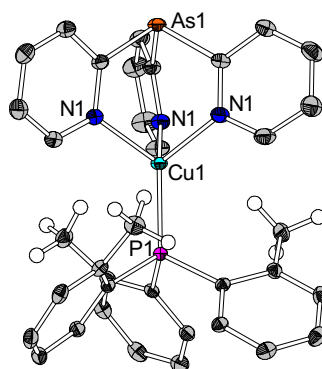


Abb. 3.6.10: Molekülstruktur von **63**.

In Kapitel 3.4 konnte durch Umsetzung der Tripod-Liganden **45** und **47** in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Trialkylphosphinen wie Tricyclohexylphosphin ($\text{P}(\text{Cy}_3)$), Di(*t*-butyl)(methyl)phosphin ($\text{P}(\text{tBu})_2(\text{Me})$) oder Tri(*t*-butyl)phosphin ($\text{P}(\text{tBu})_3$) eine Serie von effizienten Cu(I)-Emittern realisiert werden. Die neuen Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Cy}_3))]\text{PF}_6$ (**66**), $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{tBu})_2(\text{Me}))]\text{PF}_6$ (**67**), $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (**68**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tBu})_2(\text{Me}))]\text{PF}_6$ (**69**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (**70**) wurden über NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalytik im Fall von **66-68** und **70** auch als XRD-Strukturanalysen charakterisiert werden.

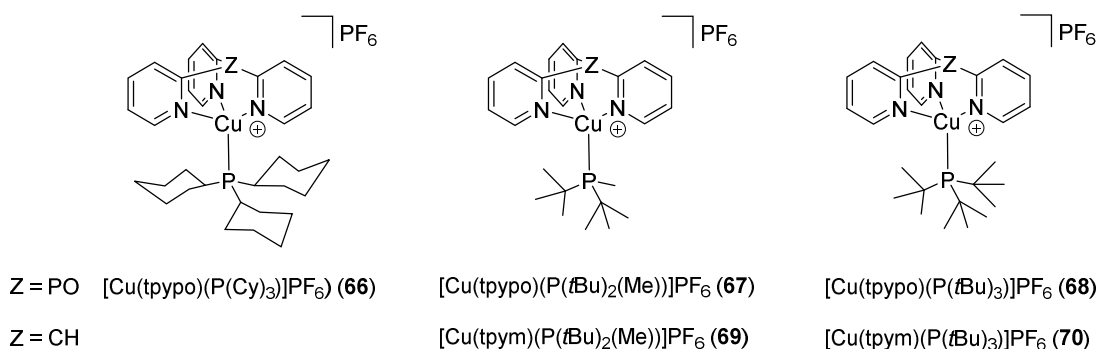


Abb. 3.6.11: Die neuen kationischen Cu(I)-Komplexe **66-70** mit Trialkylphosphinen als monodentate Liganden.

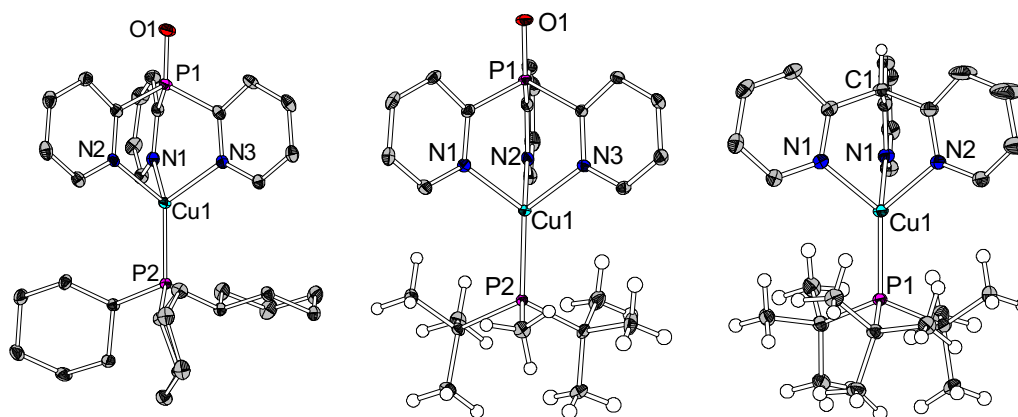


Abb. 3.6.12: Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ **66**, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Me})(t\text{Bu})_2)]\text{PF}_6$ **67** und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(t\text{Bu})_3)]\text{PF}_6$ **70**.

Eine quantenchemische Studie über die Verzerrung der Strukturen bei der Anregung vom S_1 - in den T_1 -Zustand belegt, dass der zuvor mit *ortho*-substituierten Triarylphosphinen untersuchte Effekt sich auch durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen Trialkylphosphinen erreichen lässt. So konnte in einer quantenchemischen Studie gezeigt werden, dass sich die Verzerrung durch Verwendung von $\text{P}(t\text{Bu})_3$ im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ um 72 % verringern lässt. Im Fall der Verbindung **68** führte der hohe sterische Anspruch des Liganden $\text{P}(t\text{Bu})_3$ sogar zu einer deutlich anderen Molekülstruktur, bei der durch Koordination von zwei der Pyridin-Ringe zusammen mit dem Phosphinliganden eine trigonal-planare Struktur gebildet wird.

Gleichzeitig wird durch den erheblichen +I-Effekt der Alkyl-Substituenten eine Rotverschiebung des Emissionspektrums von bis zu $\Delta\lambda = 33$ nm erreicht.

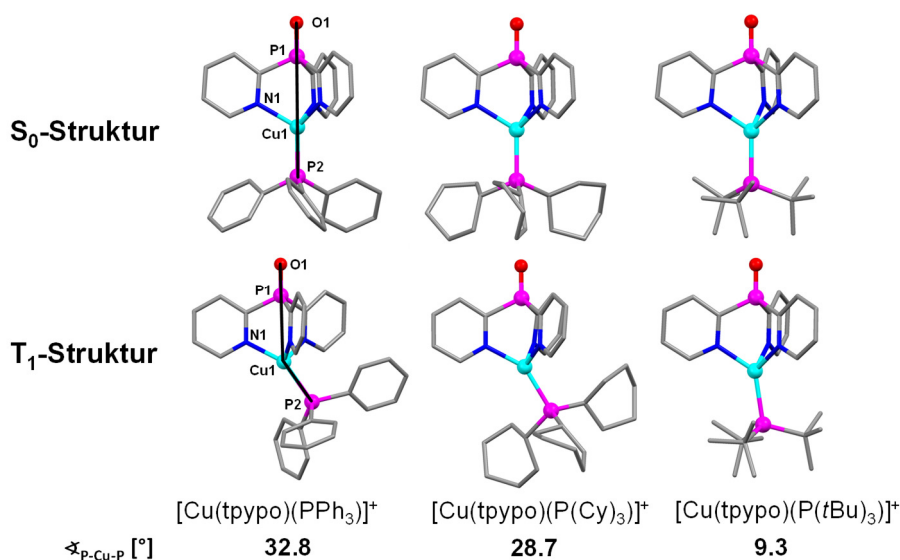


Abb. 3.6.13: Die S_0 - und T_1 -Strukturen der Komplex-Kationen von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$, **66** und **68**: Zusammenhang zwischen Substitutionsmuster der Trialkylphosphine und Verzerrung im angeregten Zustand.

Die photophysikalischen Untersuchungen offenbarten eine Serie von effizienten Cu(I)-Emittern, die Emissionen vom blauen (**69**) bis in den gelbgrünen Bereich (**66**) zeigten. Die Quantenausbeuten erwiesen sich mit Werten von $\Phi_{\text{PL}} = 0.60$ (**68**) bis 0.88 (**69**) als sehr hoch und geeignet für die Anwendung in OLEDs. Besonders **69** zeigte mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.88$ die **zweithöchste Quantenausbeute im Pulver aller in Kapitel II beschriebenen Cu(I)-Komplexe**. Lediglich **66** zeigt mit $\Phi_{\text{PL}} = 0.36$ eine eher moderate Quantenausbeute, welche jedoch auf die geringe Rigidität des monodentaten $\text{P}(\text{Cy})_3$ zurückgeführt werden konnte. Nicht vollständig geklärt werden konnte, ob es sich bei den geringeren Quantenausbeuten von **68** und **70** um eine intrinsische Eigenschaft der beiden Verbindungen handelt oder ob strukturelle Gründe die Ursache sind.

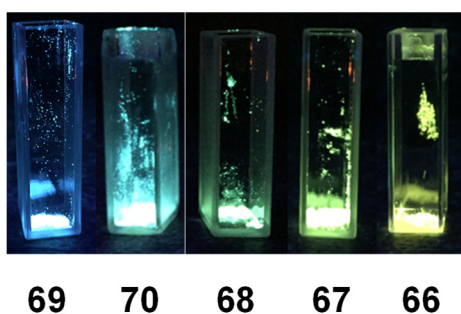


Abb. 3.6.14: Bilder der Emissionen von $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ **66**, $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{Me})(\text{iBu})_2)]\text{PF}_6$ **67**, $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{iBu})_3)]\text{PF}_6$ **68**, und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{Me})(\text{iBu})_2)]\text{PF}_6$ **69** und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{iBu})_3)]\text{PF}_6$ **70** im Pulver unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$).

Zu guter Letzt wurde in Kapitel 3.5 eine Serie neuer Cu(I)-Emitter eingeführt. Der Fokus lag bei diesem Projekt auf der gezielten Rotverschiebung des Emissionsspektrums der kationischen Cu(I)-Komplexe. Durch die Kombination verschiedener Tris(dialkylamino)phosphine als monodentate Liganden, mit den Tripod-Liganden **45** und **47** konnten zwei Serien von Cu(I)-Komplexen erfolgreich hergestellt werden.

Die neuen Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{NMe}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**71**), $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**72**), $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{NEt}_2)_2(\text{N}i\text{Pr}_2)]\text{PF}_6$ (**73**) und $[\text{Cu}(\text{tpypo})(\text{P}(\text{pyr})_3)]\text{PF}_6$ (**74**) sowie $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{NMe}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**75**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**76**), $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{NEt}_2)_2(\text{N}i\text{Pr}_2)]\text{PF}_6$ (**77**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{pyr})_3)]\text{PF}_6$ (**78**) konnten allesamt mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden, es wurde zudem eine Kristallstruktur von **74** erhalten.

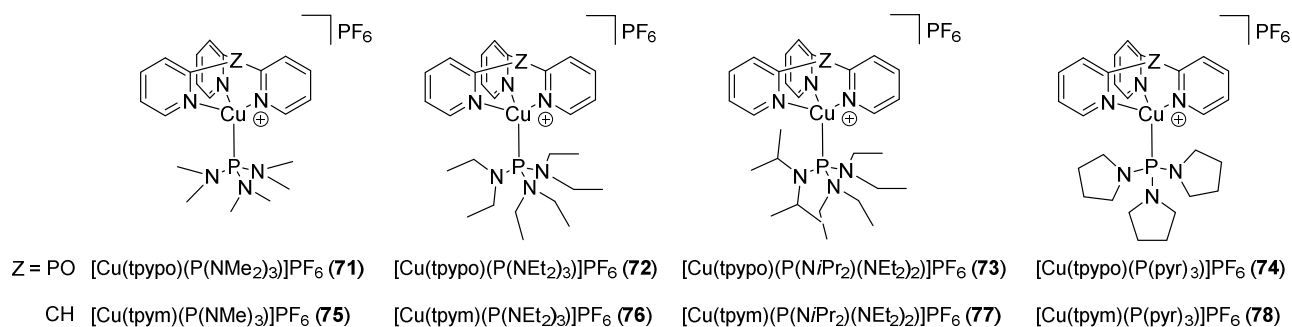


Abb. 3.6.15: Die neuen kationischen Komplexe **71-78** mit Tris(dialkylamino)phosphinen als monodentate Liganden

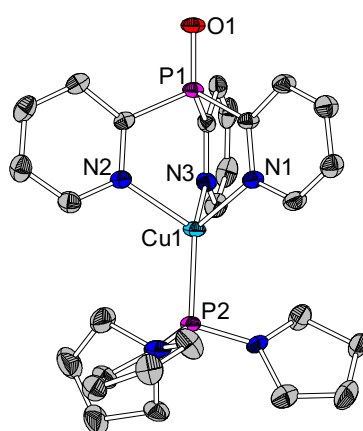


Abb. 3.6.16: Molekülstruktur von **74**.

Die beiden Serien zeigten verglichen mit den korrespondierenden Cu(I)-Komplexen mit alkylsubstituierten Triarylphosphinen (**56-58**, **60.62**) oder Trial kylphosphinen (**66-68**, **69-70**) eine deutliche Rotverschiebung der Emissionsspektren. Die Komplexe **71-74** zeigten eine Lumineszenz im gelborangen Bereich, während die Komplexe **75-78** im türkisfarbenen bis grünen Bereich leuchten. Der durch die Dialkylamido-Substituenten erhöhte P-Donoreffekt führt bei den tpypo-Verbindungen **71-74** zu einer Rotverschiebung um bis zu $\Delta\lambda = 66$ nm (vgl. **61**) bzw. 47 nm (vgl. **67**) und bei den tpym-Verbindungen **75-78** um bis zu $\Delta\lambda = 55$ nm (vgl. **58**). Generell zeigten die Verbindungen **75-78** deutlich höhere Quantenausbeuten mit Werten von $\Phi_{\text{PL}} = 0.56-0.74$ verglichen mit den Verbindungen **71-74** ($\Phi_{\text{PL}} = 0.08-0.32$).

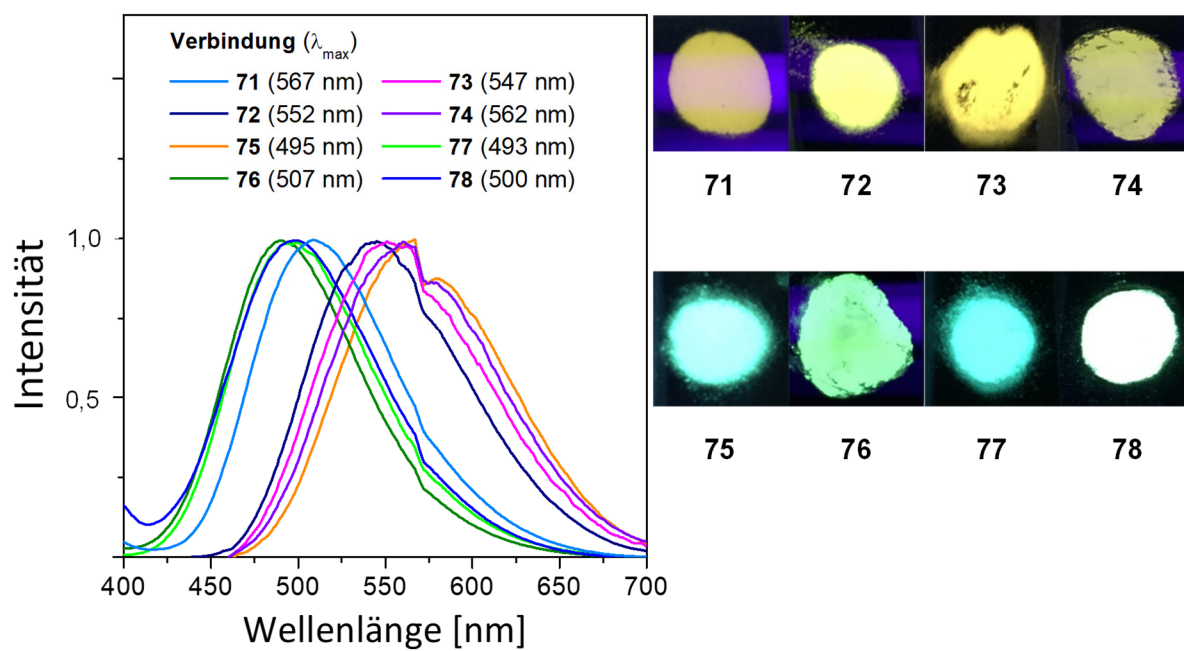


Abb. 3.6.17: Pulver-Emissionsspektren der Verbindungen **71-78** sowie Bilder der jeweiligen Emissionsfarbe.

3.7 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten mehrere Serien hoch-effizienter Cu(I)-Emitter konzipiert und synthetisiert werden. Die synthetisierten Verbindungen zeigten dabei hauptsächlich Lumineszenzen im blauen bis grünen Bereich. Durch die Verwendung von elektronenreichen Phosphenen als monodentate Liganden wurde eine Rotverschiebung der Emission erreicht. Dies lässt sich über die elektronische Beeinflussung der Grenzorbitalenergien durch elektronenziehende und schiebende Gruppen erklären.

Bei der photophysikalischen Anregung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen findet ein MLCT-Übergang statt. Die beteiligten Grenzorbitale weisen dabei eine gute räumliche Trennung auf. So ist das HOMO auf dem Cu(I)-Atom und anteilig auf dem Phosphor-Atom lokalisiert, während das LUMO weitestgehend auf dem Tripod-Liganden lokalisiert ist. Dies ermöglicht eine energetische Anhebung bzw. Absenkung der beteiligten Grenzorbitale und somit eine Rot- bzw. Blauverschiebung des Spektrums durch eine Veränderung des Substitutionsmusters am monodentaten Liganden oder am Tripod-Liganden.

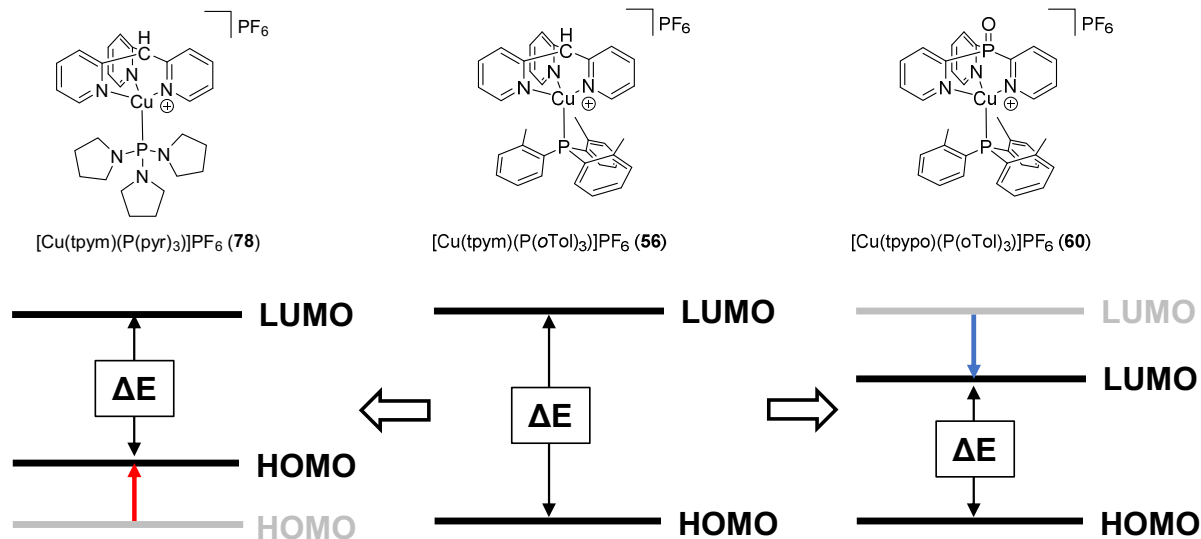


Abb. 3.7.1: Schematische Darstellung des Farbtunings anhand der konkreten Beispiele **56**, **60** und **78**. Durch den Einsatz elektronenärmerer Tripod-Liganden gelingt eine energetische Absenkung des LUMO (rechts) und durch die Verwendung von elektronenreichen Phosphenen die energetische Anhebung des HOMO (links).

Als Beispiel seien hier die beiden Komplexe $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{pyr})_3)]\text{PF}_6$ (**78**) angeführt. Durch die Substitution des elektronenarmen $\text{P}(\text{oTol})_3$ durch ein sehr elektronenreiches $\text{P}(\text{pyr})_3$ wird eine deutliche Rotverschiebung des Spektrums um

$\Delta\lambda = 55$ nm erreicht. Der starke P-Donorcharakter des Tris(pyrrolidinyl)phosphins auf das Cu(I)-Atom sorgt für eine energetische Anhebung des HOMO (Abb. 3.7.1).

Gleichzeitig sorgt der Austausch des elektronenreicheren tpym (47) bei 56 gegen den elektronenärmeren Liganden tpyo (45) bei $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (60) für eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums bzw. eine energetische Absenkung des LUMO.

Die Versuche stabile gelbe oder orangefarbene Emitter-Materialien durch den Einsatz von Tris(dialkylamido)phosphinen als monodentate Liganden zu generieren, zeigen aber auch die Grenzen dieser Variante des Farbtunings auf.

Ein rationaler Ansatz ist die Modifikation des Tripod-Liganden um die energetische Absenkung des LUMO weiter zu untersuchen. Dabei bieten sich mehrere Möglichkeiten:

Eine Möglichkeit ist die Einführung von elektronenziehenden Gruppen, wie Fluor- oder anderen Halogensubstituenten, Trifluormethyl- (CF_3), Pentafluorosulfanyl- (SF_5), Cyano- oder Nitro-Gruppen. Im Folgenden sind die entsprechenden Tripod-Liganden abgebildet (Abb. 3.7.2).

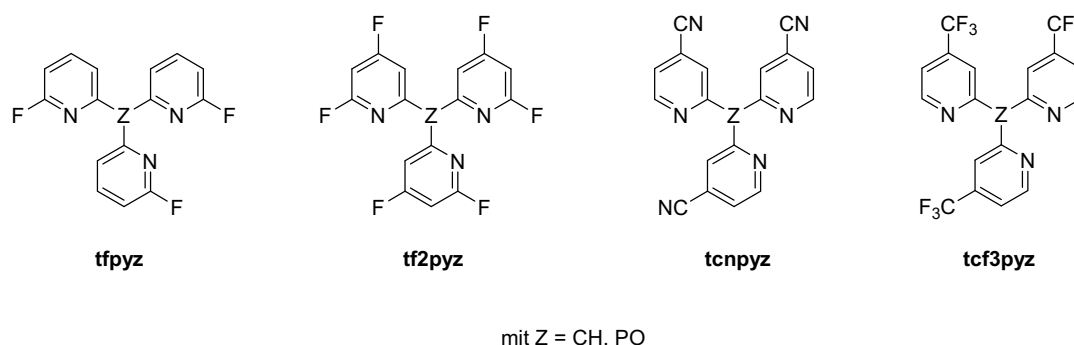
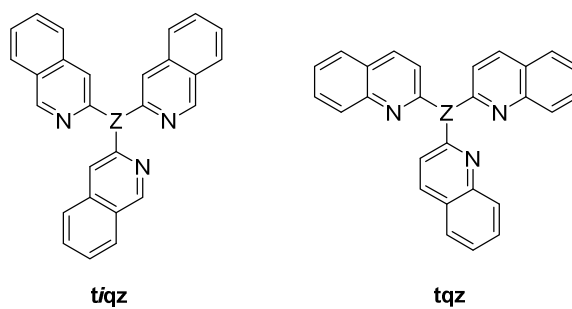


Abb. 3.7.2: Konzepte für elektronenärmere Tripod-Liganden auf der Basis von tpyo (45) oder tpym (47).

Ein positiver Nebeneffekt der fluor-substituierten Liganden könnte eine zusätzliche Verringerung der Verzerrung bei Anregung durch den höheren sterischen Anspruch des Liganden sein.

Die zweite Möglichkeit ist die Vergrößerung des π -Systems des Tripod-Liganden, wodurch dieser energieärmer wird (Abb. 3.7.3). Dies ist eine bekannte Methode, um die Emissionsfarbe einzustellen, welche nicht nur bei Cu(I)-Emitter-Materialien, sondern auch bei Ir-Emitter-Materialien breit angewendet wird (siehe Abb. 3.7.3).^{71,72,79,95,101,102}



mit $Z = \text{CH}, \text{PO}$

Abb. 3.7.3: Konzepte für elektronenärmere Tripod-Liganden mit erweiterten π -Systemen.

In Kombination mit den in dieser Arbeit etablierten sterisch anspruchsvollen, monodentaten Phosphinen sollte sich so ein Tuning der Cu(I)-Emitter über das komplette Farbspektrum bei hohen Quantenausbeuten ermöglichen lassen.

3.8 Literaturverzeichnis

- (1) Linfoot, C. L.; Leitzl, M. J.; Richardson, P.; Rausch, A. F.; Chepelin, O.; White, F. J.; Yersin, H.; Robertson, N. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 10854–10861.
- (2) Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30* (2), 113–124.
- (3) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. *Top. Curr. Chem.* **2007**, 69–115.
- (4) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J.-F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (10), 1313–1316.
- (5) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Chem. Commun.* **2008**, *19*, 2185.
- (6) Felder, D.; Nierengarten, J.-F.; Barigelletti, F.; Ventura, B.; Armaroli, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (26), 6291–6299.
- (7) Scaltrito, D. V.; Thompson, D. W.; O'Callaghan, J. A.; Meyer, G. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208* (1), 243–266.
- (8) Fraser, M. G.; van der Salm, H.; Cameron, S. A.; Blackman, A. G.; Gordon, K. C. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (6), 2980–2992.
- (9) Laviecampot, A.; Cantuel, M.; Leydet, Y.; Jonusauskas, G.; Bassani, D.; McClenaghan, N. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (23–24), 2572–2584.
- (10) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Chem. Commun.* **2008**, No. 19, 2185.
- (11) Kaeser, A.; Moudam, O.; Accorsi, G.; Séguy, I.; Navarro, J.; Belbakra, A.; Duhayon, C.; Armaroli, N.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (8), 1345–1355.
- (12) Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Séguy, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, No. 29, 3077–3079.
- (13) Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Séguy, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, No. 29, 3077–3079.
- (14) Balakrishna, M. S.; Venkateswaran, R.; Mobin, S. M. *Polyhedron* **2008**, *27* (3), 899–904.
- (15) Czerwieniec, R.; Yu, J.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8293–8301.
- (16) Linfoot, C. L.; Leitzl, M. J.; Richardson, P.; Rausch, A. F.; Chepelin, O.; White, F. J.; Yersin, H.; Robertson, N. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 10854–10861.
- (17) Czerwieniec, R.; Kowalski, K.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (27), 9826–9830.
- (18) Andrés-Tomé, I.; Fyson, J.; Baiao Dias, F.; Monkman, A. P.; Iacobellis, G.; Coppo, P. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (28), 8669.

- (19) Cuttell, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (1), 6–7.
- (20) Kuang, S.-M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (12), 3313–3322.
- (21) Saito, K.; Arai, T.; Takahashi, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2006**, No. 37, 4444–4448.
- (22) Czerwieniec, R.; Yersin, H.; Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F. *ChemPhysChem* **2017**, *24* (18), 2508–3535.
- (23) Zhang, L.; Li, B.; Su, Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (31), 13968–13973.
- (24) Barinova, Y. P.; Ilicheva, A. I.; Bochkarev, L. N.; Ilichev, V. A.; Kurskii, Y. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83* (1), 72–79.
- (25) Jia, W. L.; McCormick, T.; Tao, Y.; Lu, J.-P.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (16), 5706–5712.
- (26) Si, Z.; Li, J.; Li, B.; Liu, S.; Li, W. *J. Lumin.* **2008**, *128* (8), 1303–1306.
- (27) Si, Z.; Li, J.; Li, B.; Liu, S.; Li, W. *J. Lumin.* **2009**, *129* (3), 181–186.
- (28) Su, Z.; Li, W.; Che, G.; Xu, M.; Kong, Z.; Wang, D.; Xin, Q.; Han, L.; Chu, B.; Bi, D. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (14), 143505.
- (29) Su, Z.; Li, W.; Chu, B.; Xu, M.; Che, G.; Wang, D.; Han, L.; Li, X.; Zhang, D.; Bi, D.; Chen, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (8), 85103.
- (30) Wada, A.; Zhang, Q.; Yasuda, T.; Takasu, I.; Enomoto, S.; Adachi, C. *Chem. Commun. (Camb)* **2012**, *48* (43), 5340–5342.
- (31) Xia, H.; He, L.; Zhang, M.; Zeng, M.; Wang, X.; Lu, D.; Ma, Y. *Opt. Mater.* **2007**, *29* (6), 667–671.
- (32) Felder, D.; Nierengarten, J.-F.; Barigelletti, F.; Ventura, B.; Armaroli, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (26), 6291–6299.
- (33) Zhang, Q.; Ding, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Xie, Z.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (15), 2983–2990.
- (34) Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (5), 432–436.
- (35) Zhang, L.; Li, B.; Su, Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (31), 13968–13973.
- (36) Cunningham, C. T.; Cunningham, K. L. H.; Michalec, J. F.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (20), 4388–4392.
- (37) McMillin, D. R.; Kirchhoff, J. R.; Goodwin, K. V. *Coord. Chem Rev.* **1985**, *64*, 83–92.
- (38) Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R.; Kirmaier, C.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (19), 3167–3170.

- (39) McMillin, D. R.; McNett, K. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (3), 1201–1220.
- (40) Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Hupfer Alexander. *SPIE Photonics Europe* **2012**, p 843508.
- (41) Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Hupfer, A. *SPIE Photonics Europe*, **2012**; p 843508.
- (42) Chen, L. X.; Shaw, G. B.; Novozhilova, I.; Liu, T.; Jennings, G.; Attenkofer, K.; Meyer, G. J.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (23), 7022–7034.
- (43) Andrés-Tomé, I.; Fyson, J.; Baiao Dias, F.; Monkman, A. P.; Iacobellis, G.; Coppo, P. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (28), 8669–8674.
- (44) Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (9), 1203–1208.
- (45) Kaeser, A.; Mohankumar, M.; Mohanraj, J.; Monti, F.; Holler, M.; Cid, J.-J.; Moudam, O.; Nierengarten, I.; Karmazin-Brelot, L.; Duhayon, C.; Delavaux-Nicot, B.; Armaroli, N.; Nierengarten, J.-F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (20), 12140–12151.
- (46) Penfold, T. J.; Karlsson, S.; Capano, G.; Lima, F. A.; Rittmann, J.; Reinhard, M.; Rittmann-Frank, M. H.; Braem, O.; Baranoff, E.; Abela, R.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Milne, C. J.; Chergui, M. *J Phys Chem A* **2013**, *117* (22), 4591–4601.
- (47) Gneuß, T.; Leidl, M. J.; Finger, L. H.; Rau, N.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8506–8520.
- (48) Gneuß, T. *Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden - Emitter für den roten bis blauen Farbbereich* Dissertation, Philipps-Universität, Marburg, **2015**.
- (49) Gneuß, T.; Leidl, M. J.; Finger, L. H.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (46), 20045–20055.
- (50) Pelli, M.; Pettinari, C.; Santini, C.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *19*, 3416–3424.
- (51) Keene, F. R.; Snow, M. R.; Stephenson, P. J.; Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (12), 2040–2045.
- (52) Gornitzka, H.; Stalke, D. *Angew. Chem.* **1994**, *106* (6), 695–698.
- (53) Dyker, G.; Muth, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (21), 4319–4322.
- (54) Maleckis, A.; Kampf, J. W.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (17), 6618–6625.
- (55) Sandford, G.; Slater, R.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Vong, A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (18), 7208–7216.
- (56) Chambers, R. D.; Iddon, B.; Musgrave, W.; Chadwick, L. *Tetrahedron* **1968**, *24* (2), 877–885.
- (57) Marsais, F.; Bouley, E.; Queguiner, G.: Metallation regioselective de fluoroquinoleines. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171* (3), 273–282.
- (58) Reißmann, M.; Schäfer, A.; Jung, S.; Müller, T. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6736–6744.

- (59) Xu, W.; Yoshikai, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53* (51), 14166–14170.
- (60) Fey, N.; Howell, J. A. S.; Lovatt, J. D.; Yates, P. C.; Cunningham, D.; McArdle, P.; Gottlieb, H. E.; Coles, S. J. *Dalton Trans.* **2006**, No. 46, 5464–5475.
- (61) Minato, A.; Tamao, K.; Hayashi, T.; Suzuki, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Letters* **1980**, *21* (9), 845–848.
- (62) Hadjikakou, S. K.; Akrivos, P. D.; Karagiannidis, P.; Raptopoulou, E.; Terzis, A. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *210* (1), 27–31.
- (63) Hadjikakou, S. K.; Aslanidis, P.; Karagiannidis, P.; Aubry, A.; Skoulika, S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *193* (2), 129–135.
- (64) Bowmaker, G. A.; Hanna, J. V.; Hart, R. D.; Healy, P. C.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1994**, *47* (1), 25.
- (65) Alyea, E. C.; Ferguson, G.; Malito, J.; Ruhl, B. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (23), 3719–3720.
- (66) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (10), 2956–2965.
- (67) Perdew; Burke; Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (68) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571–2577.
- (69) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.
- (70) Harkins, S. B.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (7), 2030–2031.
- (71) Daniel Volz, *Zweikernige Kupfer(I)-Komplexe als OLED-Leuchtstoffe: Synthese Eigenschaften und neue Konzepte*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2014**.
- (72) Zink, D. M.; Volz, D.; Baumann, T.; Mydlak, M.; Flügge, H.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Bräse, S. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (22), 4471–4486.
- (73) Hashimoto, M.; Igawa, S.; Yashima, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10348–10351.
- (74) Osawa, M.: Luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1801.
- (75) Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Yashima, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8369–8378.
- (76) Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Yashima, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8369–8378.
- (77) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (21–22), 2622–2652.
- (78) Leitl, M. J.; Kuchle, F.-R.; Mayer, H. A.; Wesemann, L.; Yersin, H. *J Phys Chem A* **2013**, *117* (46), 11823–11836.
- (79) Leitl, M. J.; Zink, D. M.; Schinabeck, A.; Baumann, T.; Volz, D.; Yersin, H. *Top. Curr. Chem. (Cham)* **2016**, *374* (3), 25.

- (80) Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH: Hoboken, 2008.
- (81) *Physics of organic semiconductors*; Brütting, W., Adachi, C., Eds., 2. compl. new revised ed.; Wiley-VCH; Wiley: Weinheim, Hoboken, NJ, 2012.
- (82) Czerwieniec, R.; Yu, J.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8293–8301.
- (83) Gliemann, G.; Yersin, H. *Clusters*; **1985**; pp 87–153.
- (84) Rössler, U.; Yersin, H. *Phys. Rev. B* **1982**, *26* (6), 3187–3191.
- (85) Czerwieniec, R.; Leitl, M. J.; Homeier, H. H.; Yersin, H. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2–28.
- (86) Bacon, J. R.; Demas, J. N. *Anal. Chem.* **2002**, *59* (23), 2780–2785.
- (87) Xu, W.; McDonough, R. C.; Langsdorf, B.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Anal. Chem.* **2002**, *66* (23), 4133–4141.
- (88) Kautsky, H. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 216.
- (89) Zhang, J.; Duan, C.; Han, C.; Yang, H.; Wei, Y.; Xu, H. *Adv Mater Weinheim* **2016**, *28* (28), 5975–5979.
- (90) Leitl, M. J. *Photophysical Characterizations of OLED Relevant Cu(I) Complexes Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)*. Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, **2015**.
- (91) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (21–22), 2622–2652.
- (92) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R. *Physics of organic semiconductors*, 2. compl. new revised ed.; Brütting, W., Adachi, C., Eds.; Wiley-VCH; Wiley: Weinheim, Hoboken, NJ, 2012; pp 371–424.
- (93) Leitl, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (45), 16032–16038.
- (94) Leitl, M. J.; Kuchle, F.-R.; Mayer, H. A.; Wesemann, L.; Yersin, H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (46), 11823–11836.
- (95) Volz, D.; Zink, D. M.; Bocksrocker, T.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Lemmer, U.; Bräse, S. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (17), 3414–3426.
- (96) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Aronson, J. W.; Haiges, R.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. *Organometallics* **2012**, *31* (22), 7983–7993.
- (97) Hofbeck, T.; Monkowius, U.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 399–404.
- (98) A.F. Holleman; E. Wiberg; N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, 2007.
- (99) Cypriak, M.; Chojnowski, J.; Michalski, J. *Tetrahedron* **1985**, *41* (12), 2471–2477.
- (100) Hussain, L.; Elias, A. J.; Rao, M. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29* (46), 5983–5986.

- (101) Wallesch, M.; Volz, D.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *SPIE Organic Photonics + Electronics*, **2014**; p 918309.
- (102) Bizzarri, C.; Hundemer, F.; Busch, J.; Bräse, S. *Polyhedron* **2018**, *140*, 51–66.

4

ZUSAMMENFASSUNG

4.1 Inhaltsverzeichnis

4	ZUSAMMENFASSUNG.....	281
4.1	Inhaltsverzeichnis.....	281
4.2	Allgemeine Zusammenfassung	283
4.3	General Summary.....	301

4

ZUSAMMENFASSUNG

4.2 Allgemeine Zusammenfassung

Der stark wachsende Markt für organische Leuchtdioden (OLED) hat in den letzten Jahren die Nachfrage an hocheffizienten Leuchtstoffen rasant steigen lassen. Momentan wird der Bedarf weitestgehend durch Phosphoreszenz-Leuchtstoffe auf Basis der seltenen Metalle Iridium und Platin gedeckt. Diese Materialien sind aufgrund ihrer geringen Verfügbarkeit und ihres hohen Preises wenig nachhaltig und stehen einer breiten Anwendung der OLED-Technik entgegen. Seit Jahren beschäftigt sich die Forschung mit der Suche nach alternativen und attraktiven, hocheffizienten Materialien, die die nicht nachhaltigen Emmitter auf Basis seltener Metalle wie Ir und Pt ersetzen können.

Eine Möglichkeit stellen Cu(I)-Verbindungen dar. Seit der Entdeckung, dass bestimmte Cu(I)-Verbindungen durch thermisch-aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) eine ebenso hohe Effizienz erreichen können wie die etablierten Ir(III)-Verbindungen rückte eine eingehende Untersuchung unterschiedlichster Cu(I)-Verbindungen in den Fokus. Besonders Cu(I)-Komplexe mit zwei bidentaten N \cap N-Liganden oder P \cap P-Liganden sowie mononukleare und dinukleare Cu(I)-Halogenido-Verbindungen haben sich als geeignete Struktur-Motive erwiesen.

Ein maßgeblicher Nachteil dieser Cu(I)-Verbindungen ist in ihrer photophysikalischen Natur bei Anregung begründet. Durch die formale Oxidation des Cu(I) zu Cu(II) beim MLCT-Übergang verändert sich die Struktur des Komplexes. Die Strukturverzerrungen bewirken eine signifikante Verringerung der Effizienz, welche sich z.B. anhand einer abnehmenden Quantenausbeute Φ_{PL} bemerkbar macht.

Eine naheliegende Methode, diese Effizienzverluste zu minimieren, ist die strukturelle Verzerrung im angeregten Zustand des Moleküls so gering wie möglich zu halten. Erreicht werden kann dies

durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden, welche die Rigidität der Cu(I)-Verbindung deutlich erhöhen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Cu(I)-Komplex-Systeme auf ihre Eigenschaften als Leuchtstoffe für die OLED-Anwendung untersucht. Zum Einstieg sind hierfür zwei bestehende Cu(I)-Komplex-Systeme eingehend auf ihre strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht worden. Das Ziel der weiterführenden Arbeiten war eine Steigerung der Effizienz durch Erhöhung der Rigidität der Systeme sowie eine bessere Abschirmung des Zentralatoms. Dies wurde durch das Design und die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden erreicht. Parallel dazu wurde ein Tuning der Emissionsfarbe eruiert, indem Liganden mit verschiedenen Donor-Stärken verwendet wurden.

Die optimierten Cu(I)-Verbindungen wurden strukturell und analytisch charakterisiert. Eine umfassende photophysikalische Untersuchung der Verbindung konnte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. YERSIN an der Universität Regensburg sowie durch Messungen im eigenen Arbeitskreis erreicht werden. Die Messungen an der Universität Regensburg erfolgten durch die Mitglieder der AG YERSIN, ALEXANDER SCHINABECK und MAHBOUBEH JAMSHIDI. Die strukturellen und photophysikalischen Untersuchungen wurden zusätzlich durch quantenchemische Rechnungen gestützt. Die *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen wurden in einer Kooperation von MARIUS KLEIN in der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt. Mit den Rechnungen gelang eine Analyse und Quantifizierung der Verzerrungen der Moleküle in den angeregten Zuständen T_1 und S_1 sowie der am Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand beteiligten Molekülorbitale.

Die vorgelegte Doktorarbeit gliedert sich inhaltlich in zwei Kapitel:

Das **erste Kapitel** befasst sich mit der Synthese und Untersuchung von **neutralen, mononuklearen und dinuklearen Cu(I)-Halogenido-Komplexen** mit einem *N*-Phenylpyrazol-Ligandgerüst.

Das **zweite Kapitel** beinhaltet die Optimierung und Konzeption **neuer hoch-effizienter, kationischer Cu(I)-Verbindungen**.

Die Ergebnisse der beiden Kapitel werden in den folgenden Abschnitten kurz zusammengefasst.

Das **erste Kapitel** beinhaltet eine umfassende strukturelle und quantenchemische Studie, der in der eigenen Master-Arbeit[†] synthetisierten Cu(I)-Verbindungen des Typs $[\text{CuX}(\text{R}_y\text{pzPPh}_2)]_2$ (Abb. 4.2.1).

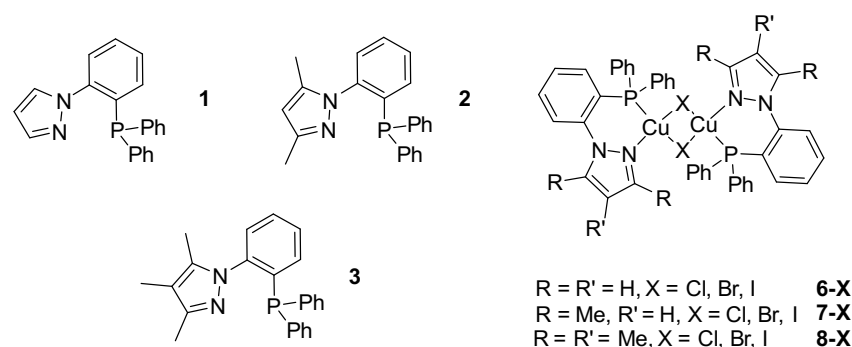


Abb. 4.2.1: Die Liganden **1-3** und die zugehörigen dinuklearen Cu(I)-Halogenido-Komplexe **6-X**, **7-X** und **8-X**.

Dabei konnte durch quantenchemische Rechnungen gezeigt werden, dass die dinuklearen Komplexe im angeregten Zustand eine deutliche Verzerrung in Form einer Abwinklung von einer *diamond core*- zu einer *butterfly-core*-Struktur vollziehen (Abb. 4.2.2). Hierdurch eröffnen sich nicht-radiative Desaktivierungspfade, welche die Effizienz dieser dinuklearen Cu(I)-Halogenido-Komplexe auf $\Phi_{\text{PL}} = 43\%$ limitiert.

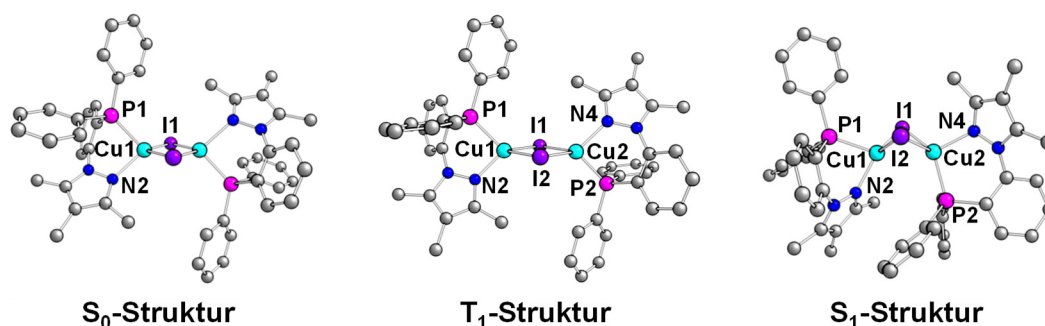


Abb. 4.2.2: Berechnete Strukturen des S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustands von **8-I**.

Um die Verzerrung des dinuklearen Systems zu verringern und daraus resultierend die Effizienz zu erhöhen wurden zwei Strategien verfolgt:

- 1.) Eine Substitution der Phenyl-Gruppen durch *ortho*-Tolyl-Gruppen führte zu den Liganden **9** und **10**, mit deutlich gesteigertem sterischen Anspruch. Eine Umsetzung des Liganden $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (**9**) mit Cu(I)-Chlorid führte zu dem Komplex $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$, der mit $\Phi_{\text{PL}} = 69\%$ eine deutlich gesteigerte Effizienz aufwies (Abb. 4.2.3, links).

[†] Nicholas Rau. *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Master Thesis, Philipps-Universität, Marburg, **2014**.

- 2.) Eine Substitution der Halogenide durch Phenylchalkogenolate ($X = \text{SPh}, \text{SePh}$) führte zu einer deutlichen Erhöhung der Rigidität des Cu_2X_2 Kerns. Hierdurch konnte die Verzerrung der Moleküle im angeregten Zustand annähernd unterbunden werden. Als Resultat stieg die Quantenausbeute der Komplexe auf bis zu 78 %. Gleichzeitig stellen die erhaltenen dinuklearen **Cu(I)-Chalkogenophenolat** die **ersten Vertreter ihrer Art mit NNP-Chelatliganden** dar (Abb. 4.2.3, rechts).

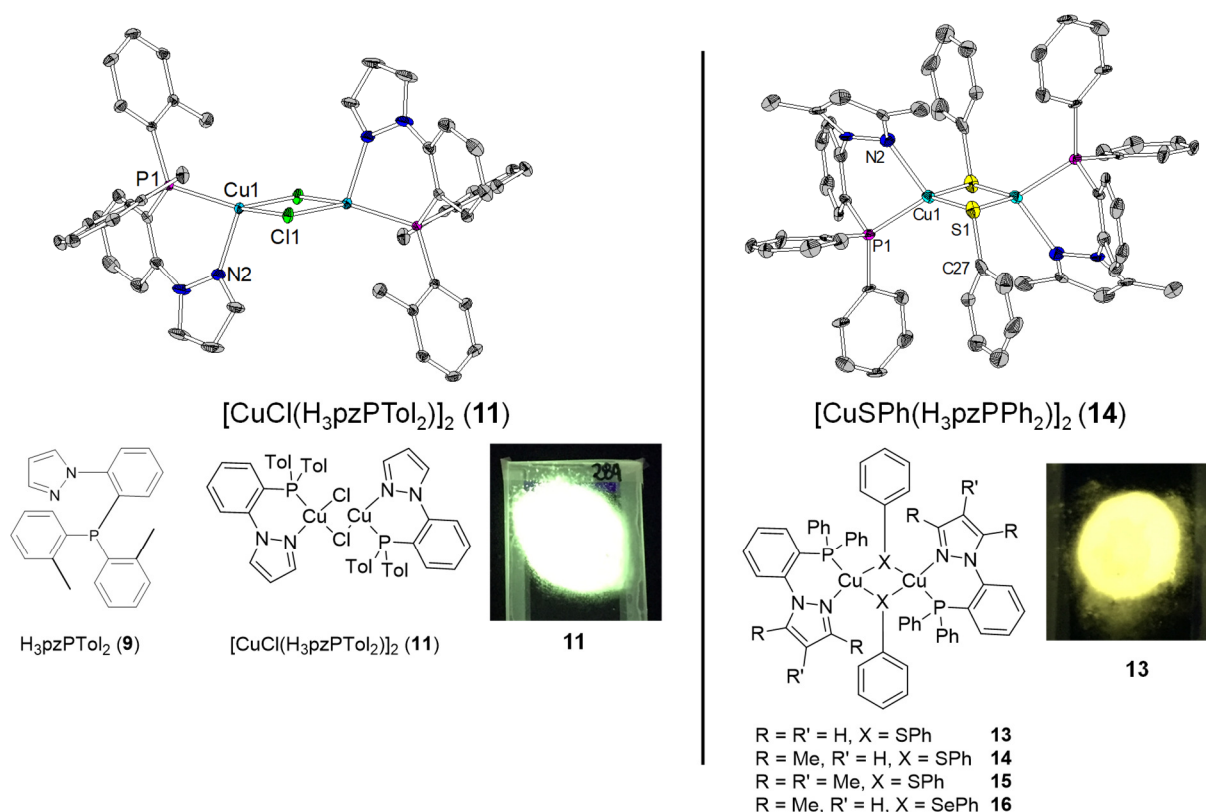


Abb. 4.2.3: Links: sterisch anspruchsvoller Ligand **9** und korrespondierender dinuklearer CuCl-Komplex **11** (Molekülstruktur und Emission bei Bestrahlung mit UV-Licht); rechts: Cu(I)-Chalkogenophenolat-Komplexe **13-16** (Molekülstruktur von **14** und Emission von **13** bei Bestrahlung mit UV-Licht) ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$) (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt).

Im weiteren Verlauf der Arbeit gelang die Synthese und photophysikalische Untersuchung von mononuklearen Derivaten (**18-X** bis **23**) der dinuklearen Cu(I)-Halogenido-Komplexe (**6-X** bis **8-X**) über die Spaltung der dinuklearen Komplexe durch Umsetzung mit monodentaten Liganden wie PPh_3 (Abb. 4.2.4). In den photophysikalischen Untersuchungen konnten Effekte, wie eine temperaturabhängige Rotverschiebung des Emissionsspektrums beobachtet werden, die auf eine Emission durch TADF schließen lassen und das Potential dieser mononuklearen Cu(I)-Komplexe begründet.

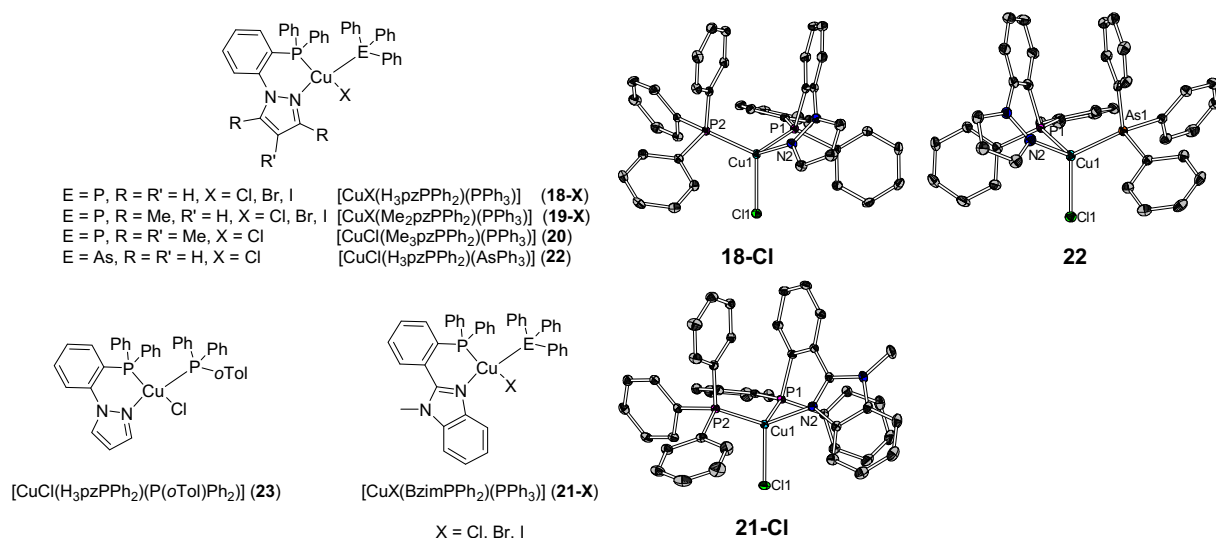
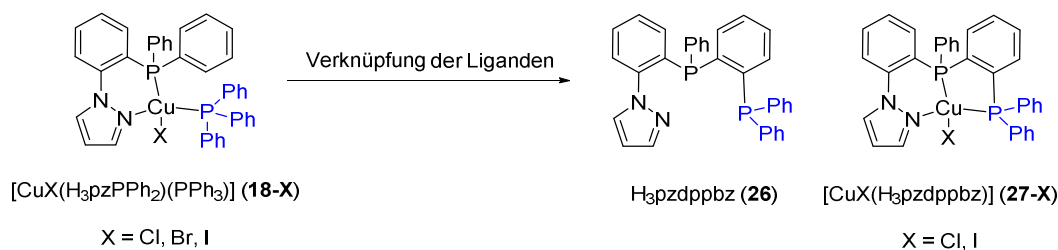


Abb. 4.2.4: Verbindungen **18-23** sowie ausgewählte Molekülstrukturen (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt).

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein tridentates Ligand-Konzept abgeleitet: Durch die Verknüpfung des bidentaten und monodentaten Liganden konnte so der sterisch anspruchsvolle, rigide Ligand $H_3pzdppbz$ (**26**) generiert werden (Schema 4.2.1).



Schema. 4.2.1: Konzept für die Weiterentwicklung des 1-Phenylpyrazolphosphin-Ligandengerüsts.

Die hohe Rigidität der entsprechenden Cu(I)-Halogenido-Komplexe **27-Cl** und **27-I** (Schema 4.2.1 und Abb. 4.2.5) führte zu teils deutlich gesteigerten Effizienzen von bis zu $\Phi_{PL} = 63\%$ verglichen mit den ursprünglichen monodentaten Komplexen (**18-Cl**: $\Phi_{PL} = 38\%$). Die Untersuchung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale mittels quantenchemischer Rechnungen offenbarte den starken (M+X)LCT-Charakter der Komplexe **27-X**: Eine Grundvoraussetzung für das Auftreten von TADF.

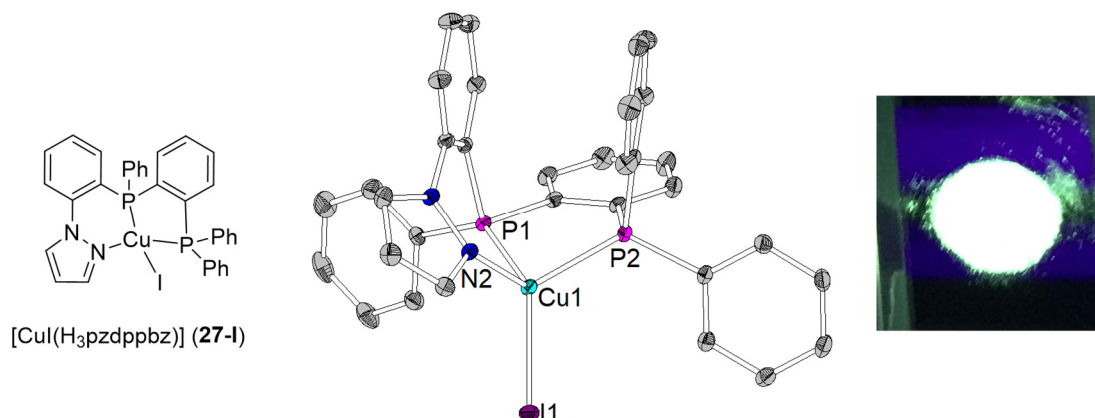


Abb. 4.2.5: Molekülstruktur von Komplex **27-I** und dessen Lumineszenz unter UV-Licht-Bestrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$) (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt).

Trotz des rigiden Liganden **26** wiesen die berechneten Strukturen der angeregten Zustände T_1 und S_1 der Komplexe **27-X** immer noch deutliche Verzerrungen auf. Aus diesem Grund wurde der sterische Anspruch des Liganden und somit auch die Rigidität des Systems nochmals deutlich erhöht. Erreicht wurde dies analog zu $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (**9**) durch die Substitution der Phenyl-Gruppen durch *ortho*-Tolyl-Gruppen. Durch die Umsetzung des so erhaltenen Liganden **30** mit Cu(I)-Halogeniden, Ag(I)-Iodid und Cu(I)-Thiophenolat wurde **eine Serie von hoch-effizienten, sublimierbaren und neutralen Emitter-Materialien** generiert (Abb. 4.2.6).

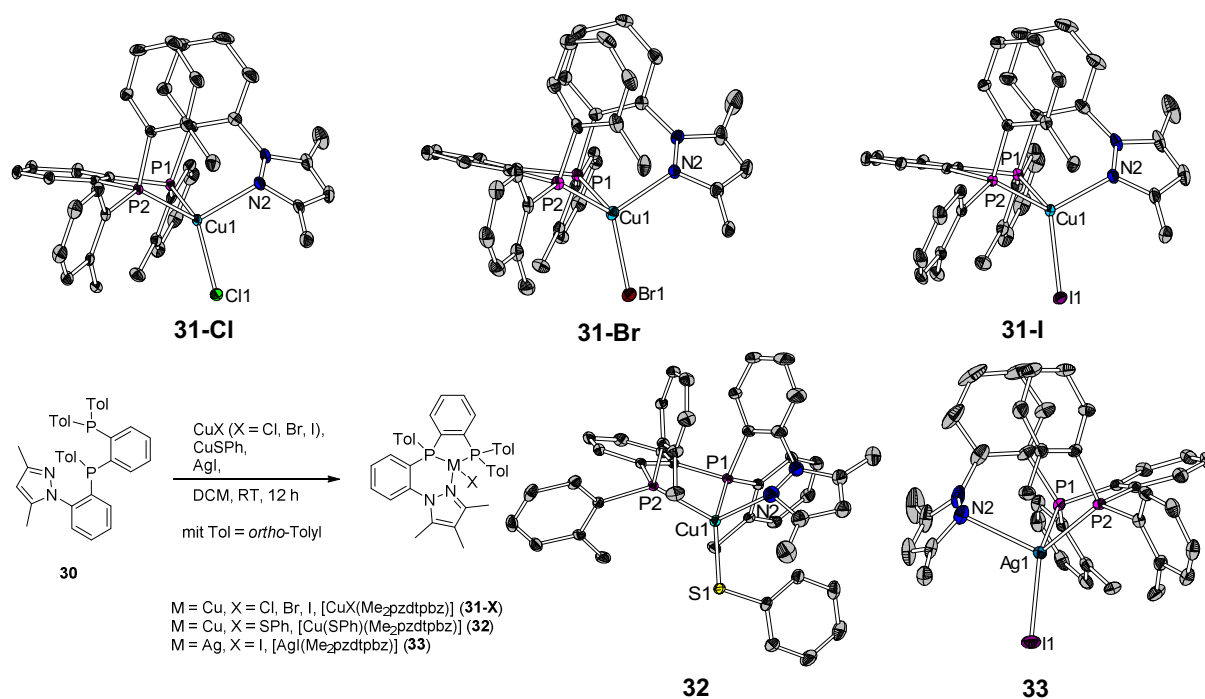


Abb. 4.2.6: Synthese der Verbindungen **31-33** (Schema, unten links) und Molekülstrukturen von **31-Cl**, **31-Br** und **31-I** sowie **32** und **33** (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt).

Die *ortho*-Tolyl-Gruppen des Liganden **30** schirmen das Cu(I)-Zentralatom ab und fixieren die Cu(I)-X-Bindung, wodurch die Verzerrung im angeregten Zustand effektiv verringert wird. Besonders im Fall des Cu(I)-Thiophenolat-Komplexes (**32**) wird der raumerfüllende Anspruch des Liganden deutlich. Durch quantenchemische Rechnungen konnte dargestellt werden, dass neben der Cu-S-Bindung auch der Phenyl-Rest des Thiolats durch das Ligandengerüst weitgehend fixiert wird.

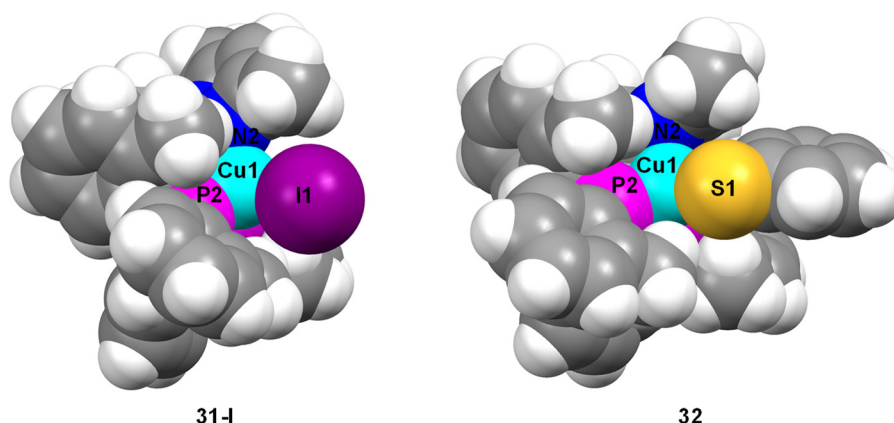


Abb. 4.2.7: Molekülstrukturen von **31-I** und **32** in der *space filling*-Ansicht zur Verdeutlichung der Rigidität und sterischen Hinderung.

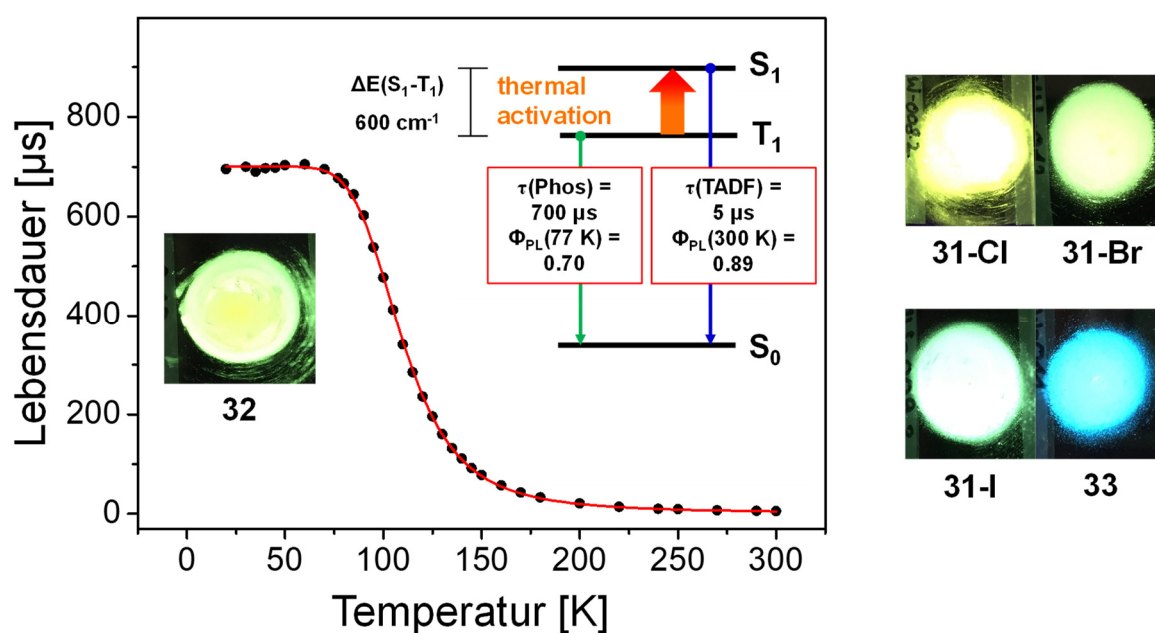


Abb. 4.2.8: Auftragung der Lebensdauern τ gegen die Temperatur T und Schema der TADF-Emission, sowie Bilder der Emissionen von **31-X** bis **33** (vgl. Abb. 4.2.6).

Wie erwartet weisen die Verbindungen **31-X** bis **33** durch die geringe Verzerrung sehr hohe Effizienzen mit Quantenausbeuten bis zu 89 % (**32**) auf.

Komplex **32** wurde als effizienteste Verbindung dieser Klasse eingehend auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Neben der Messung der Emissionsbanden und

Quantenausbeuten in verschiedenen Medien (Pulver, PMMA-Matrix, Lösung) wurden temperaturabhängige Messungen der Lebensdauer der angeregten Zustände durchgeführt. Diese bestätigten eine Emission durch eine effiziente TADF, welche auch maßgeblich durch die geringe Energielücke $\Delta E(S_1-T_1) = 600 \text{ cm}^{-1}$ ermöglicht wird (Abb. 4.2.8).

Mit Lebensdauern von $\tau(\text{TADF}) = 5 \mu\text{s}$ und einer Quantenausbeute von $\Phi_{\text{PL}} = 89 \%$ ist **32** derzeit einer der **fünf effizientesten neutralen Cu(I)-TADF-Emitter**.

Eine Studie zur Übertragung des Konzepts auf weitere tridentate und tetradentate Liganden lieferte schließlich Ligand H_3tpzP (**34**, Abb. 4.2.9), dessen Koordinationsverhalten anhand weniger Komplex-Beispiele näher untersucht wurde. Durch die Umsetzung mit mehreren Metallchloriden und Metallsalzen mit schwach-kordinierenden Anionen (WCA) sowie einem Metallcarbonyl konnte die Bandbreite seiner Koordinationschemie erforscht werden. Aufgrund seiner Vielseitigkeit wurde das Thema ausgegliedert und in einer separaten Master-Arbeit durch PATRICK SWOLANA bearbeitet.[†]

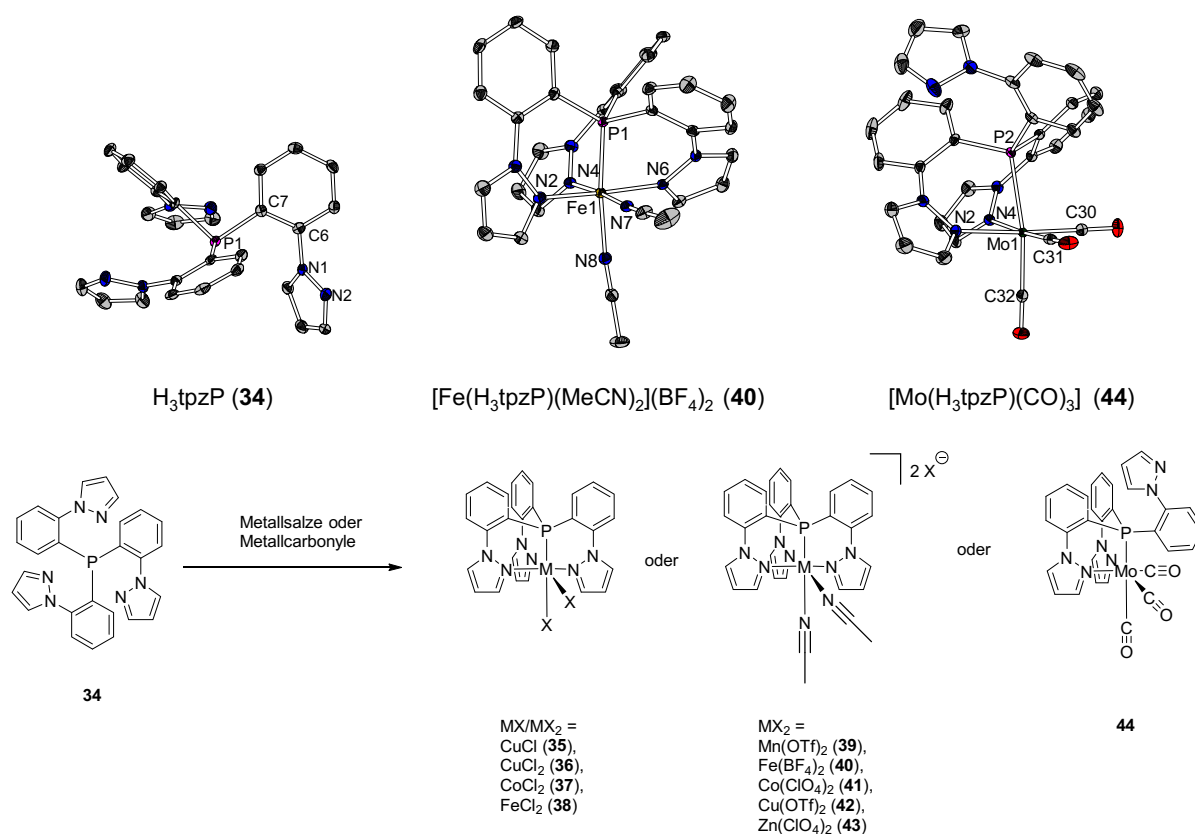


Abb. 4.2.9: Molekülstrukturen des Liganden H_3tpzP (**34**) und zweier Beispielkomplexe (**40** und **44**), sowie der hergestellten Metallsalz-Komplexe (**35-43**) und des Metallcarbonyl-Komplexes (**44**) (Anionen und H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt).

[†] Patrick Swolana. *[EN3]-Tripodliganden als Template in der Organometallchemie*, Master Thesis, Philipps-Universität, Marburg, 2017.

Das **zweite Kapitel** dieser Arbeit beinhaltet die **Optimierung und Konzeption neuer hocheffizienter, kationischer Cu(I)-Emitter-Materialien mit kombinierter Emission**.

Dabei wurde zunächst ausgehend von dem von GNEUSS *et al.* eingeführten Tripod-Liganden-Motiv $[\text{Cu}(\text{tpyz})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (mit $z = \text{CH}, \text{PO}$) unter Verwendung von *ortho*-alkylierten Triphenylphosphinen die Synthese neuer deutlich effizienterer Cu(I)-Emitter erreicht (Abb. 4.2.10).

Die neuen Cu(I)-Komplexe zeichnen sich durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit aus. Dementsprechend sind sie über längere Zeiträume an Luft lagerbar.

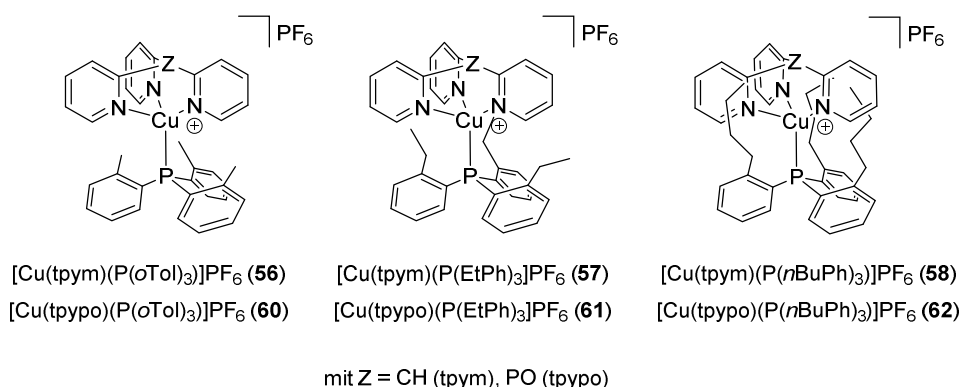


Abb. 4.2.10: Synthetisierte Cu(I)-Komplexe **56-58** und **60-62** mit *ortho*-alkylierten Triphenylphosphinen.

Idealerweise sind die *ortho*-positionierten Alkylketten zwischen die Pyridin-Ringe des Tripod-Liganden orientiert (Abb. 4.2.11). Dies führt neben der Erhöhung der Rigidität des Systems durch die sterische Abstoßung der beiden Liganden auch zu einer effektiven Abschirmung des Cu(I)-Zentrums. Mit zunehmender Kettenlänge kann zudem auch im angeregten Zustand des Moleküls eine effektive Abschirmung gewährleistet werden. Als Konsequenz daraus weisen alle Komplexe dieses Typs außergewöhnlich hohe Quantenausbeuten in Lösung auf (vgl. Abb. 4.2.13).

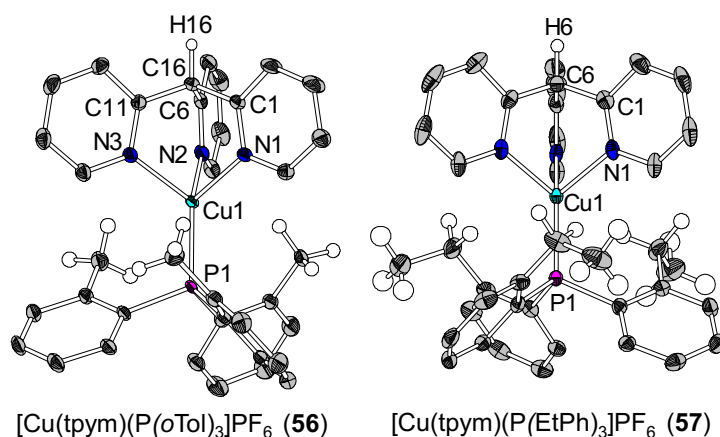


Abb. 4.2.11: Molekülstrukturen von **56**, **57**, **60** und **61** (Anionen und H-Atome bis auf Alkyl-Gruppen und C16-Proton wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt).

Durch quantenchemische Berechnung der S_0 - und T_1 -Strukturen der Komplexkationen konnte eine Korrelation zwischen Alkyl-Kettenlänge (sterischem Anspruch) und Grad der Verzerrung abgeleitet werden. Dabei nimmt die Verzerrung im T_1 -Zustand von 32.5° (PPh_3) über 21.2° ($\text{P}(o\text{Tol})_3$) bis hin zu 19.3° ($\text{P}(n\text{PrPh})_3$) ab.

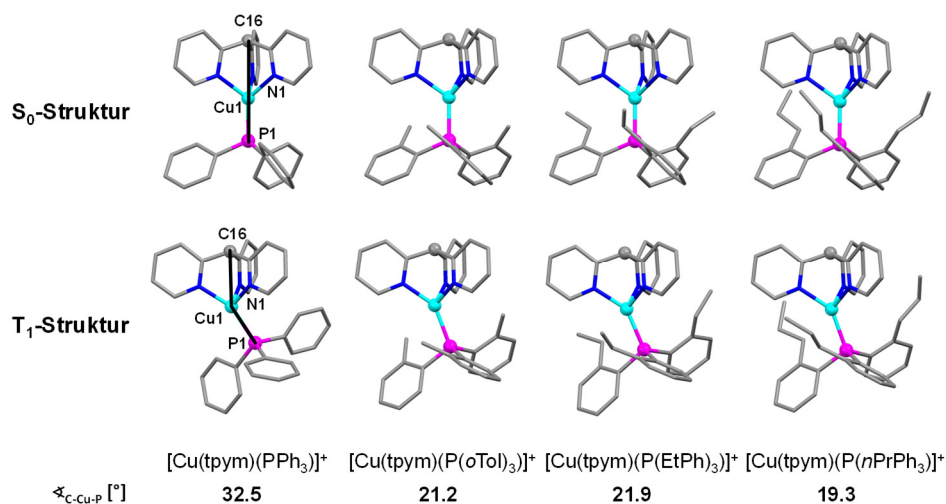


Abb. 4.2.12: Vergleich der S_0 - und T_1 -Strukturen von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$ mit den Komplex-Kationen von **56**, **57** und $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(n\text{PrPh})_3)]^+$.

Die photophysikalischen Untersuchungen des Strukturmotivs $[\text{Cu}(\text{tpyz})(\text{P}(\text{Aryl})_3)]\text{PF}_6$ (mit $z = \text{CH}$, PO und Aryl = $o\text{Tol}$, EtPh, $n\text{BuPh}$) offenbarten die herausragenden Eigenschaften der neuen Cu(I)-Emitter.

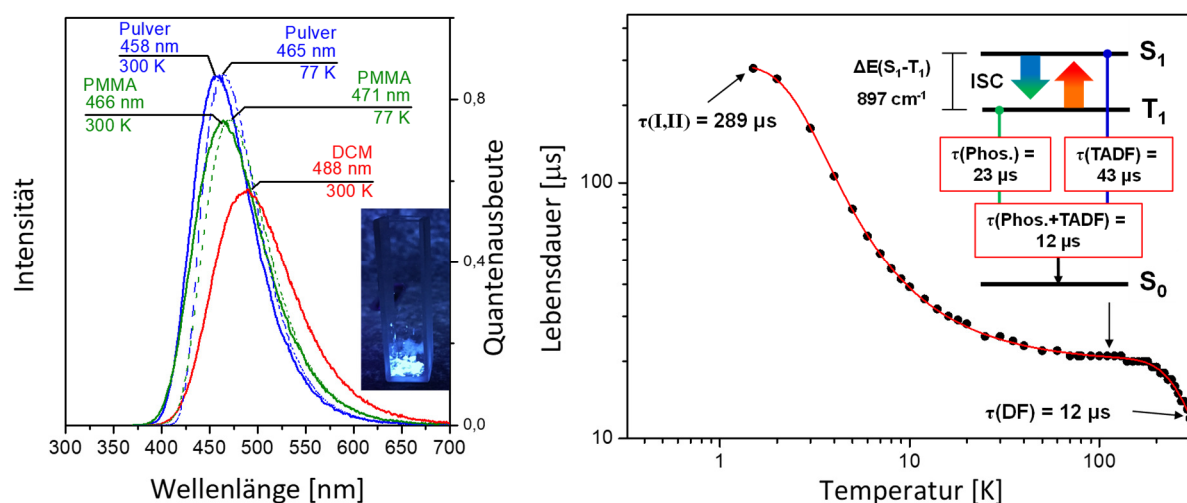


Abb. 4.2.13: Emissionsspektren von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(o\text{Tol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) im Pulver, in PMMA-Matrix und in Dichlormethan-Lösung sowie die Auftragung der Lebensdauern τ gegen die Temperatur T .

So zeigen die Komplexe **Quantenausbeuten** von bis zu **95 %** im Pulver, **84 %** in PMMA-Matrix und bis zu **76 % in Lösung**. Gemittelt über die Quantenausbeuten in verschiedenen Medien handelt es sich bei diesen Verbindungen um die **effizientesten Cu(I)-Emitter-Materialien**

überhaupt. Besonders die Quantenausbeute Φ_{PL} in Lösung von **76 %** (Verbindung **58**) stellt den **höchsten je gemessenen Wert für einen Cu(I)-Komplex** in Lösung dar, gefolgt von Verbindung **62** mit $\Phi_{\text{PL}} = 71 \%$.

Als Folge der geringen Verzerrung bei Anregung konnte zudem eine Abnahme der Quantenausbeute Φ_{PL} im Feststoff mit zunehmender Alkyl-Kettenlänge beobachtet werden. Gleichzeitig nahmen die Quantenausbeuten in Lösung zu. Die geringe Verzerrung der Komplexe im angeregten Zustand führt zu einer Deaktivierung des *self trapping effects*, wodurch intermolekulare Quenching-Prozesse ermöglicht werden: eine **bisher einmalige Beobachtung** bei einem **Cu(I)-Komplex** und ein eindeutiger Hinweis auf die hohe Rigidität des Strukturmotivs (weitere Informationen sind dem Kapitel 3.3.3 zu entnehmen).

Ein weiteres Highlight dieser Verbindungsklasse konnte durch die temperaturabhängige Messung der Lebensdauern der Komplexe **56** und **60** enthüllt werden. So zeigen diese Verbindungen eine kombinierte Emission durch TADF und Phosphoreszenz. Eine Berechnung der Anteile der beiden Emissionen an der Gesamtintensität ergab in beiden Fällen eine Zusammensetzung TADF:Phosphoreszenz von 37 %: 67 %. Gleichzeitig zeigten die Messungen der Lebensdauern der isolierten Emissionen, dass die Lebensdauer der Phosphoreszenz mit $\tau(\text{Phos}) = 23 \mu\text{s}$ (**56**) bzw. $34 \mu\text{s}$ (**60**) deutlich kürzer ist als die der TADF mit $\tau(\text{TADF}) = 43 \mu\text{s}$ (**56**) und $56 \mu\text{s}$ (**60**) – **ein Novum bei Cu(I)-Emitttern.**

Die Bereitstellung von zwei Relaxationskanälen in Form von Phosphoreszenz und TADF macht diese Materialien zu interessanten Kandidaten für die OLED-Anwendung. Besonders **60** mit einer fast ausgeglichenen Emission durch TADF und Phosphoreszenz könnte inkorporiert in eine OLED für geringere Effizienzverluste durch *triplet triplet annihilation* oder *singlet triplet annihilation* führen.

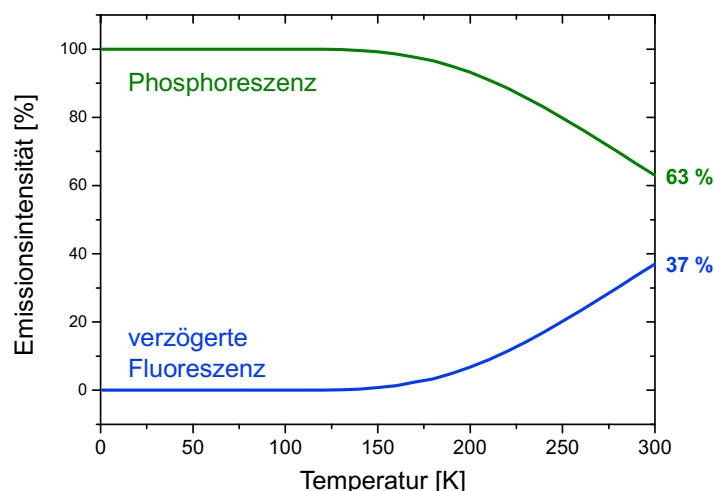


Abb. 4.2.14: Auftragung der anteiligen Emissionen von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) gegen die Temperatur.

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. CHE an der University of Hong Kong konnten bereits erste OLEDs mit Komplex **56** gebaut werden. Die hergestellte OLED zeigt eine maximale externe Quanteneffizienz (EQE) von $\eta_{\text{ext}} = 1.24\%$ und eine maximale Leuchtdichte von 12 cd m^{-2} (Abb. 4.2.15). Eine verbesserte Performance ist nach einer weiteren Optimierung der Gerätestruktur zu erwarten.

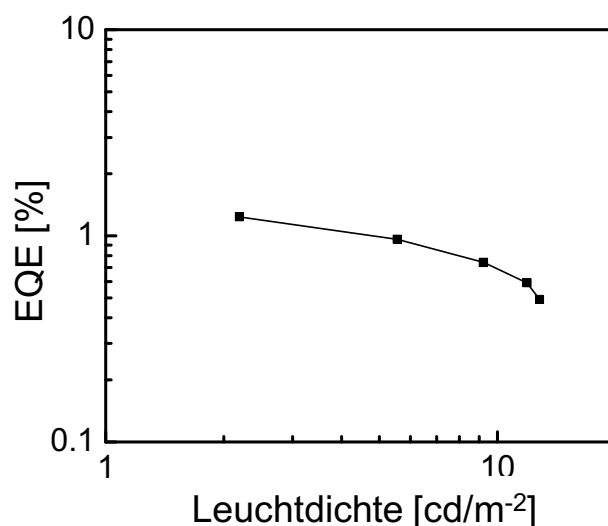
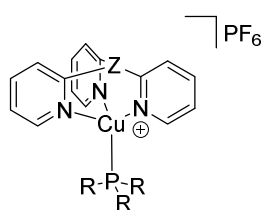


Abb. 4.2.15: Messkurve der EQE einer OLED mit $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) (Aufbau: ITO/PEDOT:PSS/CzSi: Cu complex(8 wt%)/TSPO1/TPBi/LiF/Al)

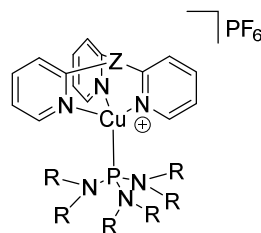
Im letzten Abschnitt dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen hinsichtlich der Eignung anderer monodentater Phosphin-Liganden zur Generierung von effizienten Cu(I)-Komplexen. Hierfür wurden neben sterisch anspruchsvollen Trialkylphosphinen auch Tris(dialkylamino)phosphine untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Liganden im Hinblick auf die Emissionsfarbe untersucht.

Mit sterisch anspruchsvollen Trialkylphosphinen konnte eine Serie mit fünf neuen Cu(I)-Komplexen (**66-70**) synthetisiert werden (siehe Abb. 4.2.16, links). Die Kombination der Liganden tpypo und tpym mit den Tri(dialkylamino)phosphinen führte zu den Verbindungen **71-78** (siehe Abb. 4.2.16, rechts).



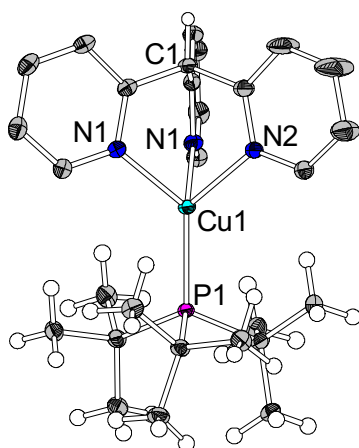
Z = PO, R = Cy, [Cu(tpypo)(P(Cy)₃)]PF₆ (**66**)
 Z = PO, R = *t*Bu₂Me, [Cu(tpypo)(P(*t*Bu)₂Me)]PF₆ (**67**)
 Z = PO, R = *t*Bu, [Cu(tpypo)(P(*t*Bu)₃)]PF₆ (**68**)

Z = CH, R = (*t*Bu)₂Me, [Cu(tpym)(P(*t*Bu)₂Me)]PF₆ (**69**)
 Z = CH, R = *t*Bu, [Cu(tpym)(P(*t*Bu)₃)]PF₆ (**70**)

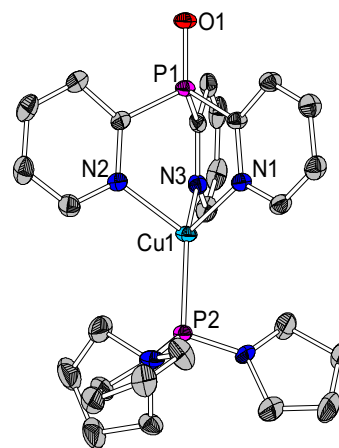


Z = PO, R = Me, [Cu(tpypo)(P(NMe₂)₃)]PF₆ (**71**)
 Z = PO, R = Et, [Cu(tpypo)(P(NEt₂)₃)]PF₆ (**72**)
 Z = PO, R = (Et)₂*i*Pr, [Cu(tpypo)(P(NEt₂)₂(*i*Pr))]PF₆ (**73**)
 Z = PO, R = pyr, [Cu(tpypo)(P(pyr)₃)]PF₆ (**74**)

Z = CH, R = Me, [Cu(tpym)(P(NMe₂)₃)]PF₆ (**75**)
 Z = CH, R = Et, [Cu(tpym)(P(NEt₂)₃)]PF₆ (**76**)
 Z = CH, R = (Et)₂*i*Pr, [Cu(tpym)(P(NEt₂)₂(*i*Pr))]PF₆ (**77**)
 Z = CH, R = pyr, [Cu(tpym)(P(pyr)₃)]PF₆ (**78**)



[Cu(tpym)(P(*t*Bu)₃)]PF₆ (**70**)



[Cu(tpypo)(P(pyr)₃)]PF₆ (**74**)

Abb. 4.2.16: Synthetisierte Cu(I)-Komplexe **66-70** (mit Trialkylphosphinen) und **71-78** (mit Tris(dialkylamino)phosphinen) sowie die Molekülstrukturen von **70** und **74** (Anionen und H-Atome bis auf Methyl-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt).

Durch die photophysikalischen Untersuchungen zeigte sich: Auch Trialkylphosphine und Tris(dialkylamino)phosphine können zur Herstellung hoch-effizienter Cu(I)-Emitter-Materialien verwendet werden. Die Quantenausbeuten der Verbindungen **66-70** liegen mit 36-88 % im moderaten bis hohen Bereich. Besonders Komplex **69** weist mit $\Phi_{\text{PL}} = 88 \%$ die dritthöchste Quantenausbeute aller Verbindungen in dieser Arbeit auf.

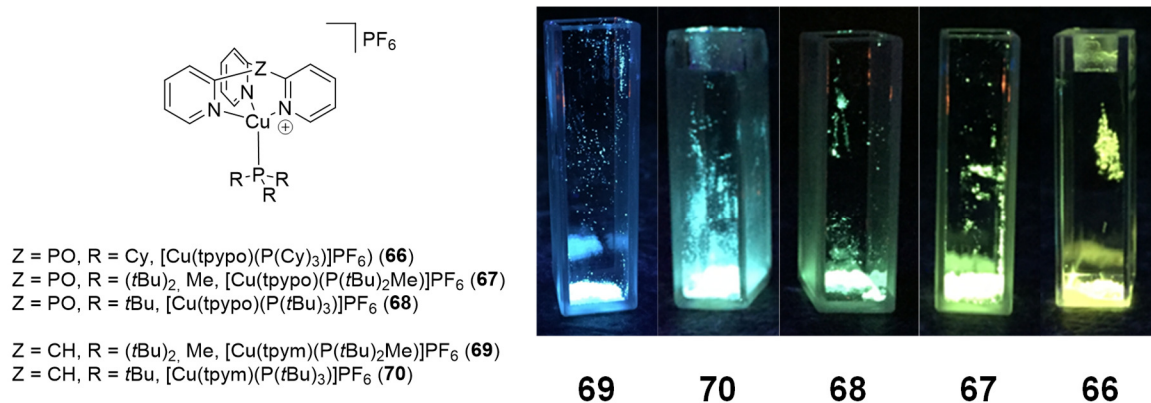


Abb. 4.2.17: der Verbindungen **66-70** unter UV-Licht-Bestrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$).

Die Komplexe **75-78** weisen $\Phi_{\text{PL}} = 56\text{-}74 \%$ Quantenausbeuten in einem ähnlichen Bereich auf, wohingegen die Quantenausbeuten der Verbindungen **71-74** mit $8\text{-}32 \%$ deutlich geringer ausfallen.

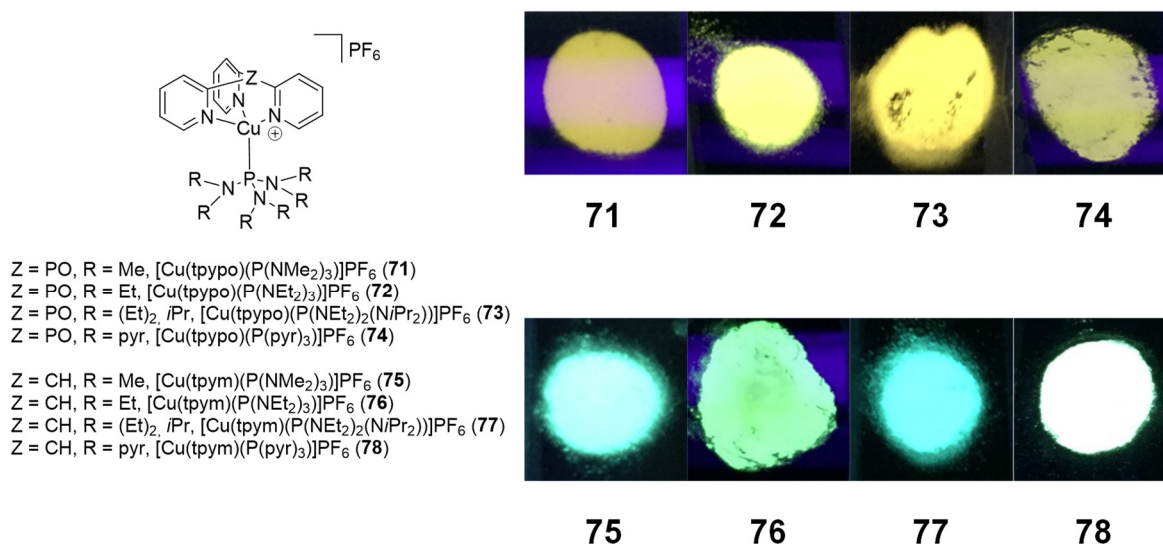


Abb. 4.2.18: Pulver-Emission der Verbindungen **71-78** unter UV-Licht-Bestrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$).

Eine eindeutige Korrelation zwischen der sterischen Hinderung und der Photolumineszenz-Effizienz der Cu(I)-Verbindung konnte weder für die PR_3 - noch für die $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ -Komplexe beobachtet werden.

Durch den starken P-Donor-Charakter konnte sowohl mit den Trialkyl- als auch den Tris(dialkylamino)phosphinen ein effektives Tuning der Emissionsfarbe bis in den gelborangen Bereich erfolgen. Durch die Verwendung von Trialkylphosphinen wurden Rotverschiebungen der Emission von blau nach türkis (tpym) und von türkis nach gelbgrün (tpyo) erreicht. Die deutlichste Rotverschiebung wurde bei den Verbindungen **71-74** beobachtet. Hier wurden, verglichen mit den entsprechenden *ortho*-alkylierten Triarylphosphin-Komplexen **60-62**, Rotverschiebungen um bis zu $\Delta\lambda = 66 \text{ nm}$ erreicht worden.

Fazit

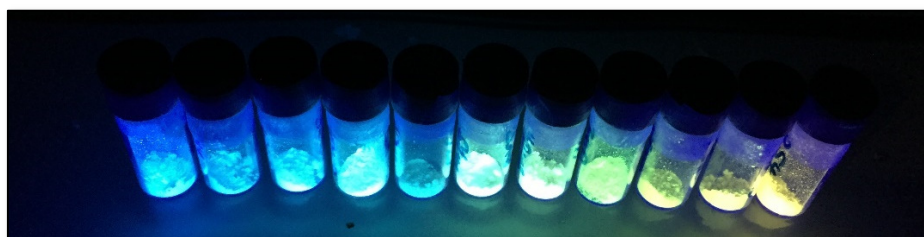
In der vorliegenden Arbeit wurden Cu(I)-Verbindungen synthetisiert und hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften für die Anwendung in OLEDs untersucht.

Die stetige Weiterentwicklung eines bestehenden Cu(I)-Verbindungstyps, mit *N*-Phenylpyrazolphosphin-Liganden ermöglichte die Konzeption und Synthese von sublimierbaren neutralen Cu(I)-Emitter-Materialien. Mit Quantenausbeuten von bis zu 89 % im Pulver und 56 % in einer PMMA-Matrix, zählen diese Verbindungen nicht nur zu den effizientesten Cu(I)-Halogenido-Komplexen zurzeit, die Möglichkeit der Verarbeitung durch Sublimation macht sie zudem zu potentiellen Kandidaten für die OLED-Anwendung.

Durch die rationale Optimierung des von GNEUSS *et al.* eingeführten Systems [Cu(tpyz)(PPh₃)]PF₆ (mit *z* = CH, PO) konnten neue hoch-effiziente kationische Cu(I)-Emitter-Materialien generiert werden. Dabei zeigen die neuen Cu(I)-Emitter mit Quantenausbeuten Φ_{PL} von bis zu 95 % im Pulver, 84 % in PMMA und bis zu 76 % in Lösung die höchsten Werte aller Cu(I)-Emitter bis heute. Besonders die hohen Quantenausbeuten Φ_{PL} in Lösung, gepaart mit einer kombinierten Emission mit kurzen Lebensdauern der angeregten Zustände offenbaren das hohe Potential dieser Verbindungen für eine Anwendung in OLEDs. Aus diesem Grund erfolgten bereits erste Tests dieser Verbindungen als Emitter-Material in OLEDs.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass durch die Variation der monodentaten Phosphin-Liganden ein effektives Tuning der Emissionsfarbe erreicht werden kann. So wurden effiziente Emitter vom tiefblauen Bereich bis in den gelborangefarbenen Bereich mit größtenteils hohen Quantenausbeuten $\Phi_{\text{PL}} > 60\%$ realisiert.

Eine Vervollständigung des Systems müsste in Zukunft die Synthese von Emittern im roten Bereich umfassen. Dies könnte durch eine Substitution der etablierten Tripod-Liganden tpyzo und tpym durch elektronenärmere Tripod-Liganden realisiert werden, etwa durch Vergrößerung des π -Systems oder Verwendung von fluorsubstituierten Pyridinen.



4.3 General Summary

The massive growing market for organic light-emitting diodes (OLED) has increased the demand for highly efficient luminophores. Currently the consumption is widely served by phosphors based on the rare metals iridium and platinum. Because of their low availability and high costs those metals are not sustainable for wide use in OLED technology. Therefore, the search for highly efficient, low-cost alternatives has driven research in the past years to replace the unattractive and expensive materials based on rare metals.

A highly attractive candidate has been found in low-cost materials based on Cu(I). Since the discovery of specific Cu(I) compounds exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF), the interest in these complexes has rapidly increased. The possibility of exhibiting TADF enables similar high efficiencies for Cu(I) compounds as can be found for widely used materials based on iridium.

Since then, the emission properties of a manifold of Cu(I) compounds have been investigated. In particular, Cu(I) compounds with bidentate chelating ligands based on bisimine (N \cap N) and bisphosphine ligands (P \cap P), as well as mononuclear and dinuclear Cu(I) halide complexes have shown suitable characteristics as materials for use in OLEDs.

However, besides their high emission potential, Cu(I) compounds feature a significant disadvantage regarding their photophysical nature upon excitation. Since the excitation of a Cu(I) compound is generally described as metal-to-ligand charge transfer (MLCT) the Cu(I) center is formally oxidized to Cu(II). This manifests in a significant distortion of the molecular structure. For example, Cu(I) compounds with a slightly distorted tetrahedral structure show a distortion to a square planar structure. The distortion leads to a significant loss of efficiency which manifests for example in decreased quantum yields Φ_{PL} .

A rational method to diminish these decreases in efficiency is the inhibition of the structural distortion upon excitation. This can be achieved by using sterically demanding ligands which significantly increase the rigidity of the Cu(I) compound.

In the presented thesis two different Cu(I) compound systems have been investigated for their properties as luminophores for application in OLEDs. With the rational investigation of two already established Cu(I) compound systems new concepts for highly efficient Cu(I) luminophores were developed. The focus of the investigation was on the influence of different modification on the distortion of Cu(I) compounds upon excitation. For this purpose, different sterically demanding ligands were used, and already existing ligands were modified by sterically demanding substituents or groups.

The new optimized Cu(I) compounds' structural and chemical properties were analyzed. The influence of the sterically demanding ligands on the emission behavior and efficiency was quantified with extensive photophysical measurements. The excited state structures and the electronic properties were simulated with quantum chemical calculations. The collected data was finally used to reveal trends which associate the use of different sterically demanding ligands and groups with increased efficiencies of the respective Cu(I) compounds and their emission behavior.

The submitted work contains two chapters.

In the **first chapter neutral highly efficient mononuclear and dinuclear Cu(I) halide complexes** with *N*-phenylpyrazol phosphine ligands were synthesized and investigated. The **second chapter** contains the optimization and conception of **new highly efficient cationic Cu(I) compounds**.

In the following sections the results of chapter one and two will be summarized.

In the beginning of the first chapter a structural and quantum chemical study was conducted on the $[\text{CuX}(\text{R}_2\text{pzPPh}_2)]_2$ -type compounds (**6-X** to **8-X**, R = H, Me; X = Cl, Br, I) which were invented in the master thesis *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen* (Fig. 4.3.1).[†]

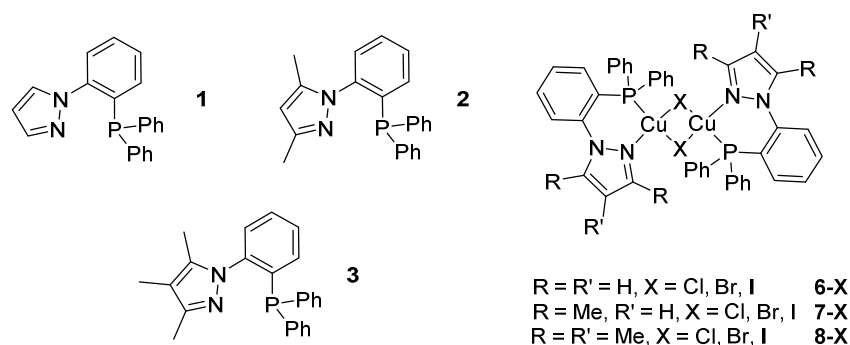


Fig. 4.3.1: The ligands **1-3** and the corresponding Cu(I) complexes **6-X**, **7-X** and **8-X**.

It could be shown by quantum chemical calculations that these dinuclear complexes undergo a significant distortion upon photo-excitation. This distortion occurs about the Cu_2X_2 scaffold, with the diamond core distorting to a butterfly core. With the distortion of the molecule, non-radiative deactivation pathways become available and limit the quantum yields Φ_{PL} to 43 % (Fig. 4.3.2).

[†] Nicholas Rau. *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Master Thesis, Philipps-Universität, Marburg, **2014**.

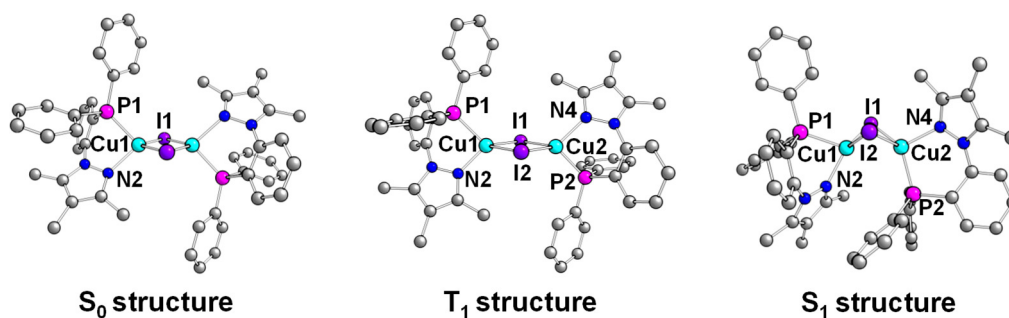


Fig. 4.3.2: Calculated structures of the S₀, T₁ und S₁ state of **8-I**.

To decrease the distortion and increase efficiency of the Cu(I) halide dimers, two separate strategies were investigated:

- 1.) Firstly, an increase of steric demand was induced on the ligand by substitution of the diphenylphosphino group with a di-*ortho*-tolylphosphino group. The hereby generated ligands **H₃pzPTol₂** (**9**) and **Me₂pzPTol₂** (**10**) show an increased sterical demand. The reaction of ligand **9** with Cu(I) chloride lead to the complex **[CuCl(H₃pzPTol₂)]₂** (**11**) which exhibited an increased quantum yield Φ_{PL} of 69 % (Fig. 4.3.3, left).

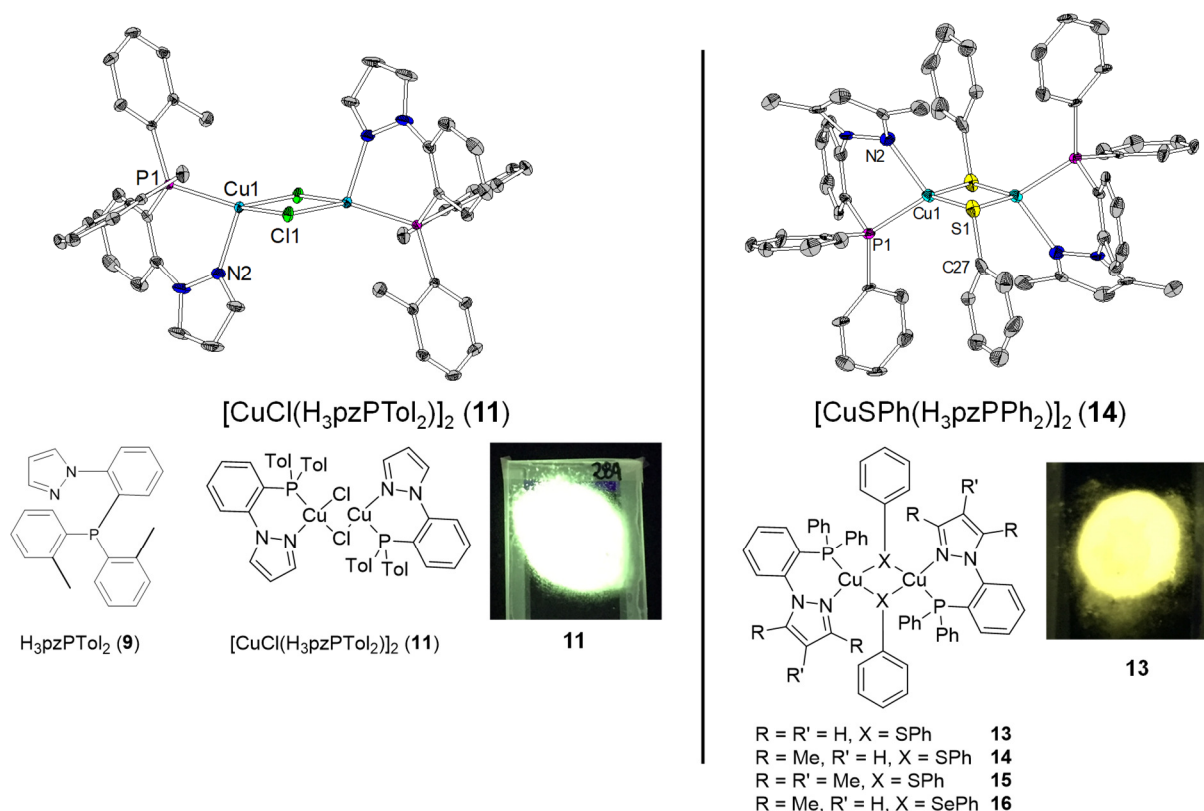


Fig. 4.3.3: Molecular structures of the Cu(I) complexes **11** and **12** (H-atoms are omitted for clarity).

- 2.) The second strategy was aimed towards an increase of the rigidity on the Cu_2X_2 scaffold. This was achieved by substitution of the halides by chalcogenophenolates ($\text{X} = \text{SPh}, \text{SePh}$) (Fig. 4.3.3, right). The use of chalcogenophenolate ligands leads to a nearly complete suppression of the distortion in the excited states of the molecules. This results in a significant increase of efficiency which manifests in quantum yields of up to 78 %. The complexes **13** to **16** represent the **first type of Cu(I) chalcogenophenolate complexes with NOP ligands**.

The synthesis and investigation of the corresponding mononuclear derivatives **18-X** to **23** lead to important insights into the emission behavior and optimization options of mononuclear copper complexes. By the use of photophysical measurements of **18-Cl** and **22**, indices for an emission by TADF like temperature dependent red-shift of luminescence could be found, as well as quantum yields of up to 38 % (Fig. 4.3.4).

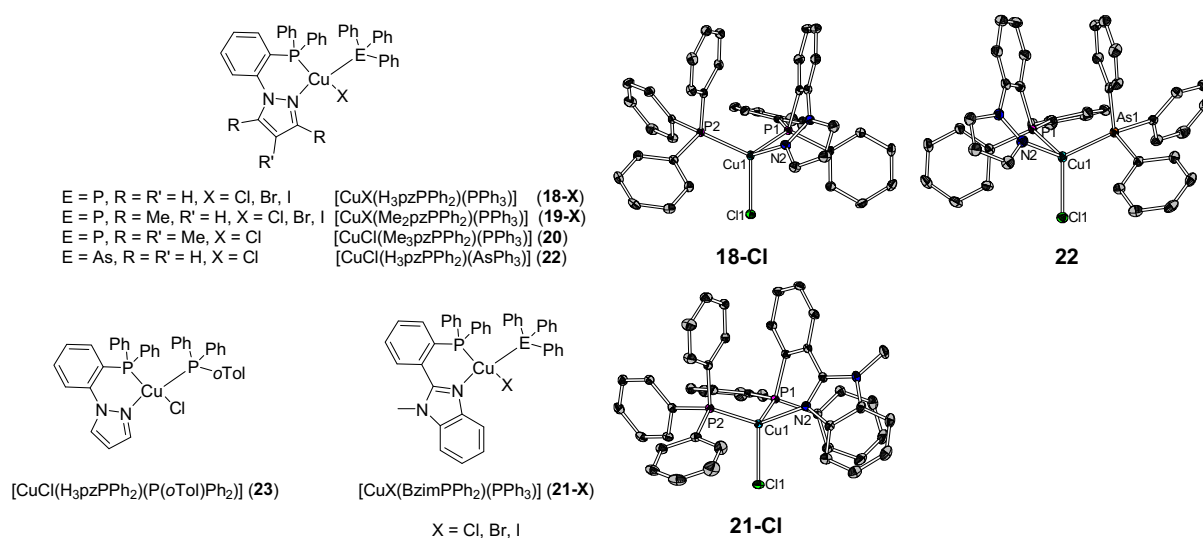
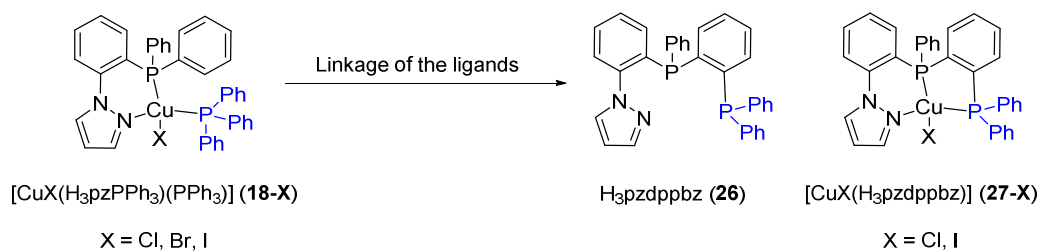


Fig. 4.3.4: Compounds **18-23** and the molecular structures of **18-Cl**, **21-Cl** and **22**.

Based on these results a new tridentate ligand concept and complex system was developed. Conceptionally this was achieved by the linkage of the chelate ligand with the monodentate phosphine, as shown in scheme 4.3.1.



Scheme. 4.3.1: Conception of the new tridentate ligand and complex system.

The high rigidity of the obtained Cu(I) compounds **27-Cl** and **27-I**, which is based on the rigid ligand scaffold, leads to a significant increase in efficiency with $\Phi_{\text{PL}} = 63 \%$ compared to **18-X** ($\Phi_{\text{PL}} = 38 \%$). At the same time quantum chemical calculations revealed a high (M+X)LCT character to the excited states of the molecules. This is one of the basic requirements for emission by TADF.

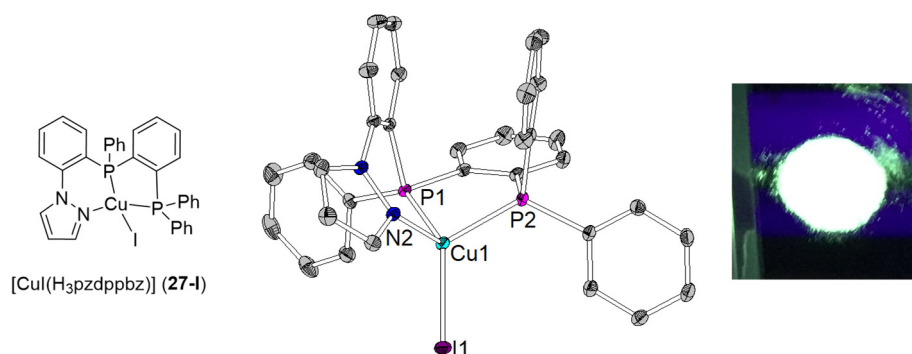


Fig. 4.3.5: Molecular structure of **27-I** and the luminescence of the complex under UV-light irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$) (H-atoms are omitted for clarity).

Nevertheless, a distinct distortion of the complexes **27-X** occurs upon excitation, that could be simulated by quantum chemical calculations. To hinder this distortion, the steric demand of the ligand scaffold was further increased. This was accomplished analogously to ligand **9** with a substitution of the phenyl groups by *ortho*-tolyl groups. The generated ligand **H₃pzdtpbz (30)** was reacted with different Cu(I) halides, Cu(I) chalcogenolates and Ag(I) iodide to yield a series of efficient and sublimable neutral emitter compounds (Fig. 4.3.6).

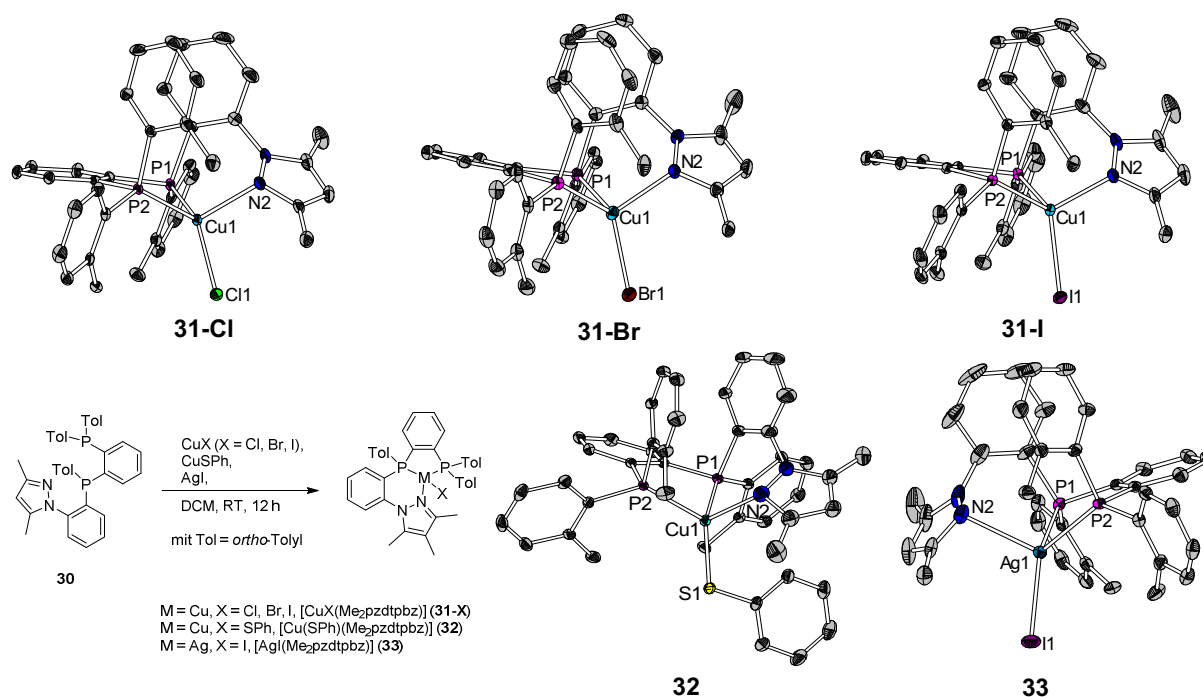


Fig. 4.3.6: Synthetic route to compounds **31-33** (left below) and the molecular structures of **31-Cl**, **31-Br** and **31-I** as well as **32** and **33**.

The high steric demand of ligand **30** leads to an effective decrease of distortion upon excitation of the molecule. Essential in this case are the methyl groups which are orientated towards the coordinating sphere of the Cu(I) center. The massive restriction on the degrees of freedom of the halide or thiophenolate leads to a fixation of the Cu halide/thiophenolate bond. Accordingly, a distortion upon excitation is minimized (Fig. 4.3.7).

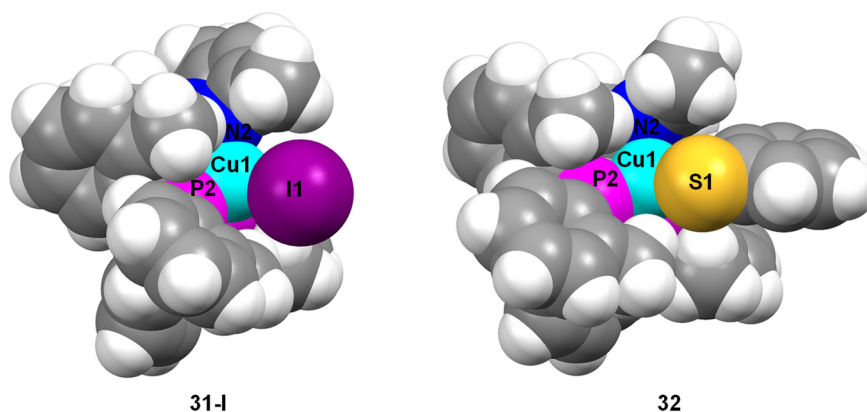


Fig. 4.3.7: Molecular structures of **31-I** and **32** represented in the space filling view for a clear presentation of the high rigidity caused by ligand **30**.

As expected the compounds **31-X** to **33** exhibit high efficiencies due to their small distortions with quantum yields up to 89 % (**32**, Fig 4.3.6).

Detailed photophysical measurements were carried out for compound **32**, because of its outstanding emission properties. The measurements conducted included quantum yield measurements in a polymeric matrix as well as in solution and temperature dependent measurements of excited state lifetimes (Fig. 4.3.8)

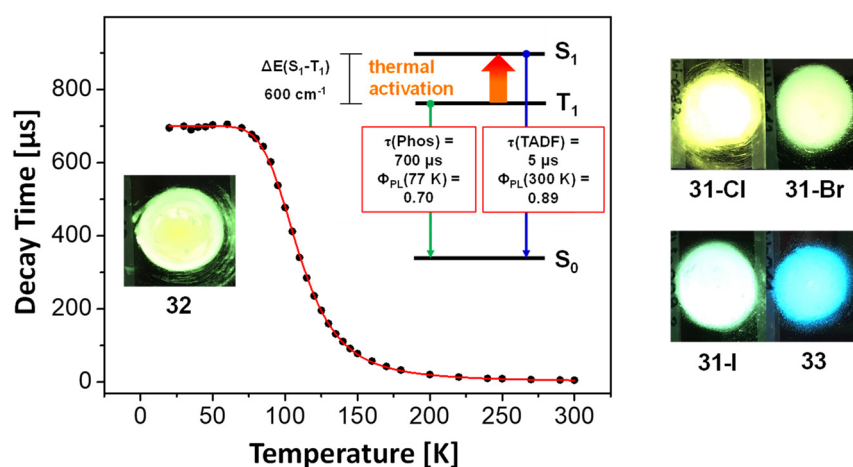


Fig. 4.3.8: Temperature dependence of the emission life time of substance **32**, schematic diagram of TADF emission and pictures of emissions of compounds **31-33**.

The measurements showed a quantum yield Φ_{PL} of 56 % in a polymeric matrix and 1 % for a dichloromethane solution.

Temperature dependent measurements of the excited-state lifetime revealed the nature of the emission of **32**, which could be identified as emission by TADF. Regarding the measurements, **32** exhibits a very small energy gap between the S_1 and T_1 state $\Delta E(S_1-T_1) = 600 \text{ cm}^{-1}$, as well as short emission lifetime $\tau(\text{TADF}) = 5 \text{ }\mu\text{s}$ and high quantum yields $\Phi_{\text{PL}} = 89 \text{ \%}$. These parameters confirm **32** as one of the currently most efficient TADF emitter materials based on Cu(I).

In addition, a further development of concepts for new tridentate and tetradentate ligands was conducted. For the ligand H_3tpyzpp (**34**) few conversions with metal chlorides, metal salts with weakly coordinating anions, and metal carbonyls were conducted to investigate the scope of complex chemistry (Fig. 4.3.9). Because of the manifold and interesting results this topic was outsourced into a separate master thesis by PATRICK SWOLANA.[†]

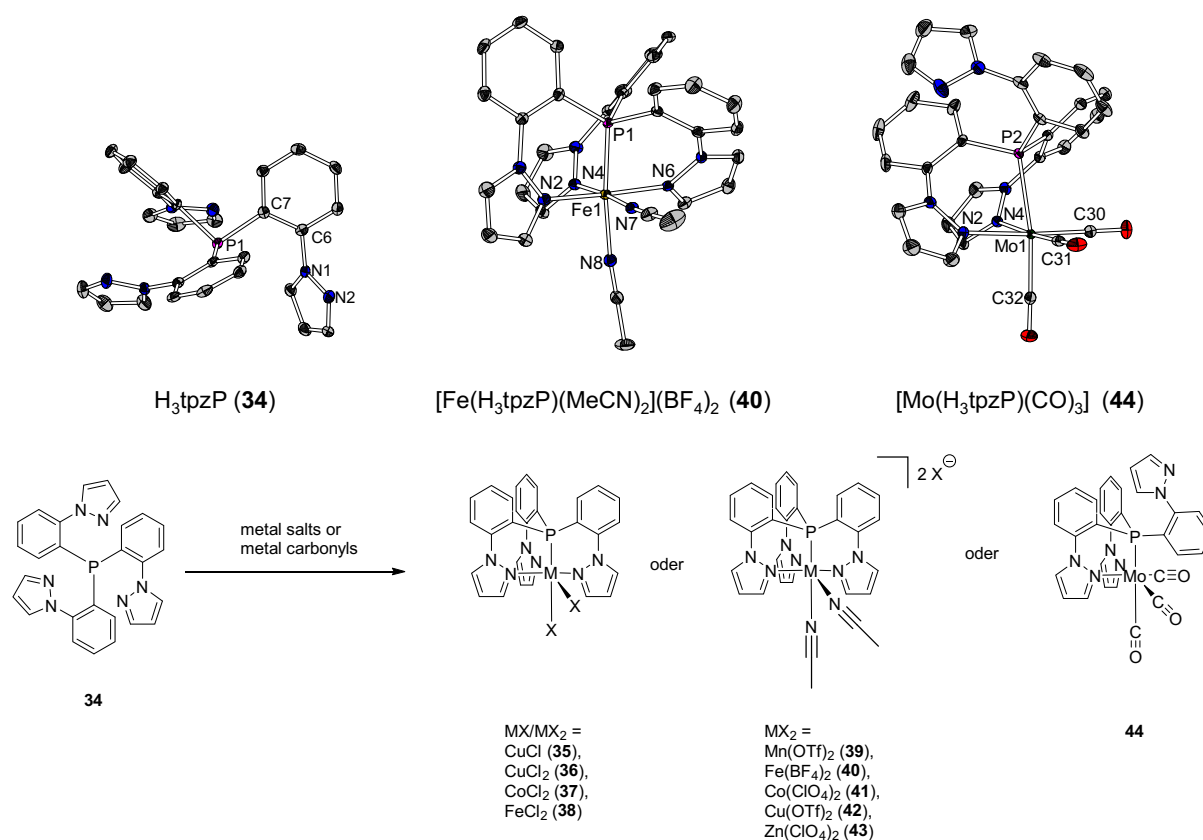


Fig. 4.3.9: Molecular structures of ligand **34** and several examples of corresponding metal complexes.

[†] Patrick Swolana. *[EN3]-Tripodliganden als Template in der Organometallchemie*, Master Thesis, Philipps-Universität, Marburg, 2017.

The **second chapter** of this thesis includes the **optimization and conception of new highly efficient cationic Cu(I) emitter materials with combined emission**.

Based on the already established complex system $[\text{Cu}(\text{tpyz})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (with $z = \text{CH}, \text{PO}$) invented by GNEUSS *et al.* new compounds with significantly increased efficiency could be created using *ortho*-alkylated triphenylphosphines (Fig. 4.3.10).

The corresponding Cu(I) complexes stand out by their high stability towards oxygen and moisture and are air stable over long periods of time.

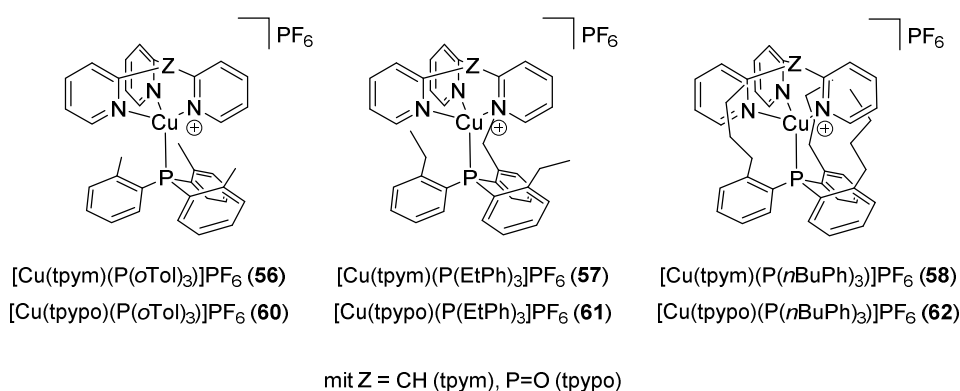


Fig. 4.3.10: Synthesized Cu(I) complexes **56-58** and **60-62** with *ortho*-alkylated triphenylphosphines.

With the use of *ortho*-alkylated triphenyl phosphines as ligands a decreased distortion of the molecule upon excitation and an increased shielding of the Cu(I) center could be achieved. The alkyl groups fit ideally into the gaps between the pyridyl rings and enable high shielding of the Cu(I) center even for the excited state. As a consequence, all of these complexes exhibit high quantum yields in solution.

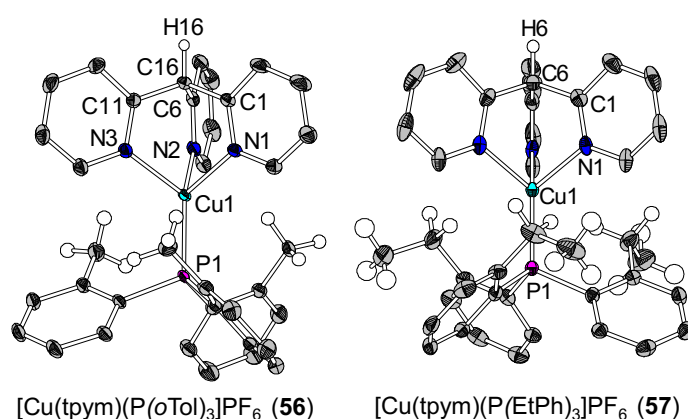


Fig. 4.3.11: Molecular structures of **56, 57, 60** and **61** (anions and H atoms except methyl groups were omitted for clarity).

By using quantum chemical simulations of the S_0 and T_1 state geometries, a quantification of the decrease of structural distortion upon excitation of the Cu(I) emitters could be achieved. Furthermore, a correlation was found between the length of the alkyl substituents and the decrease

of distortion. Hereby the distortion decreases with increasing length of the alkyl chain length from 32.5° (PPh_3) over 21.2° ($\text{P}(\text{oTol})_3$) to 19.3° ($\text{P}(n\text{BuPh})_3$) (Fig. 4.3.12).

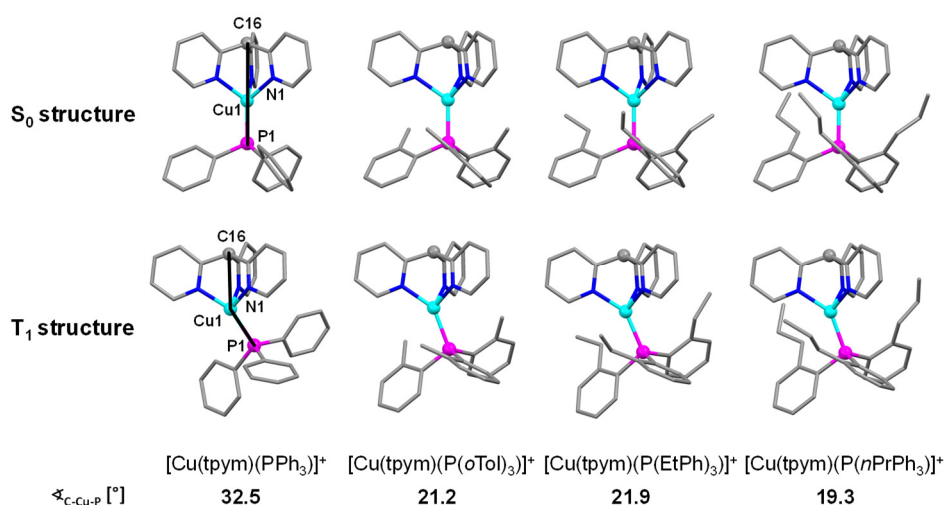


Fig. 4.3.12: Comparison between the S_0 and T_1 state structures of $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{PPh}_3)]^+$ with the complex cations of **56**, **57** and $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(i\text{PrPh})_3)]^+$.

The photophysical investigations of the complexes **56** to **58** and **60** to **62** revealed the outstanding properties of the new Cu(I) emitter materials.

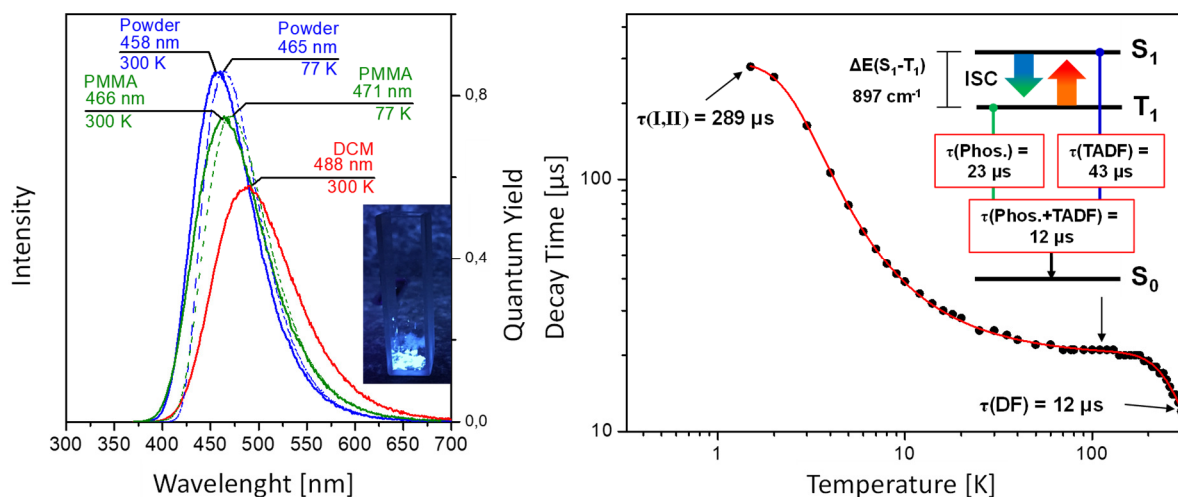


Fig. 4.3.13: Emission spectra of **56** in solid state, in polymeric matrix and in dichloromethane solution, as well as temperature dependence of the decay time τ with a schematic diagram of the TADF emission.

Accordingly, the new Cu(I) compounds exhibit **high quantum yields of up to 95 %** in solid state, **up to 84 %** in polymeric matrix and **up to 76 %** in dichloromethane solution. With these values the new Cu(I) compounds are **one of the averagely most efficient Cu(I) emitter material so far**. Especially the quantum yield Φ_{PL} of **58** in solution of 76 % is **the highest level to date** followed by **62** with a Φ_{PL} of 71 %.

As a consequence of the small distortion upon excitation of the molecules a decrease of quantum yield Φ_{PL} in solid state occurs with increasing chain length of the substituents, while the quantum yield Φ_{PL} in solution increases. This observation can be assigned to a deactivation of the self-trapping effect, which enables intermolecular quenching processes due to resonance energy transfer. This is the first appearance of this effect for a Cu(I) compound and can be taken as evidence for the high rigidity of this structural motif (for more information read Chapter 3.3.3).

Another highlight of these Cu(I) compounds could be revealed by temperature-dependent measurements of the excited state lifetimes for compounds **56** and **60** which showed a combined emission of TADF and phosphorescence (Fig. 4.3.14). Quantumchemical calculations showed that the combined emission consists of a composition of TADF:phosphorescence of 37 %:67 % for **56** and **60**. Simultaneously the calculation of the isolated emission decay times of TADF and phosphorescence revealed that the decay times of the phosphorescence with $\tau(\text{Phos}) = 23 \mu\text{s}$ (**56**) and $34 \mu\text{s}$ (**60**) are shorter than the decay times of the TADF with $\tau(\text{TADF}) = 43 \mu\text{s}$ (**56**) and $56 \mu\text{s}$ (**60**) – **a novelty for Cu(I) emitter materials**.

The allocation of two radiative relaxation pathways due to TADF and phosphorescence make these compounds ideal candidates for OLED application. The nearly balanced emission of TADF and phosphorescence could effectively decrease losses in efficiency due to triplet-triplet annihilation or singlet-triplet annihilation.

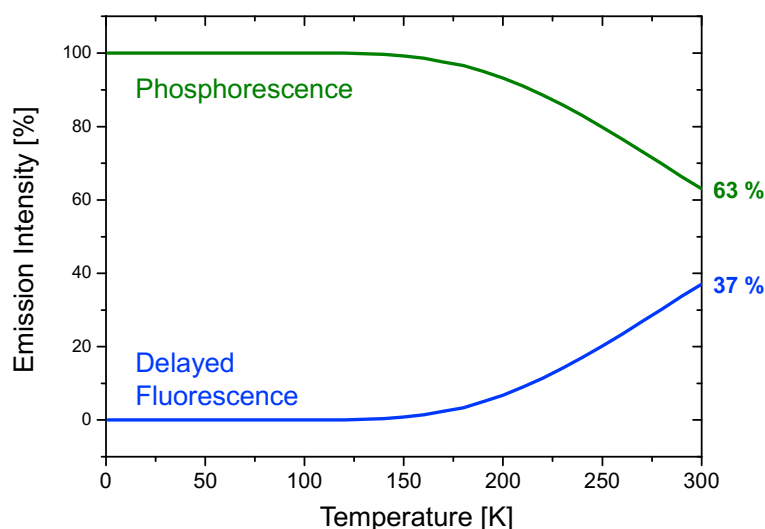


Fig. 4.3.14: Ratio of combined emission of $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) depending on temperature.

In cooperation with the workgroup of Prof. Dr. CHE at the University of Hong Kong first OLEDs with **56** were built. The OLEDs exhibit maximum external quantum efficiencies (EQE) of

$\eta_{\text{ext}} = 1.24\%$ and a maximum luminance of 12 cd m^{-2} (Fig. 4.3.15). A better performance is to be expected after further optimization of the device structure.

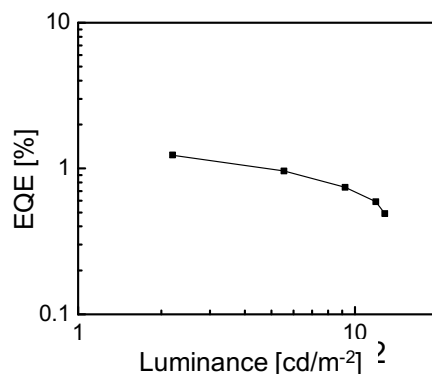


Fig. 4.3.15: EQE measurement of an OLED with $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(o\text{Tol})_3)]\text{PF}_6$ (**56**) as emitter material (device structure: ITO/PEDOT:PSS/CzSi: Cu complex(8 wt%)/TSPO1/TPBi/LiF/Al).

A transfer of the concept combining tripod ligands with sterically demanding monodentate phosphine ligands was successfully established for trialkylphosphines and tris(dialkylamido)phosphines. Furthermore, the influence of the strong P-donor character of these phosphines on the color of the luminescence was investigated.

With sterically demanding trialkylphosphines, a series of five new Cu(I) complexes (**66–70**) was synthesized (Fig. 4.3.16, left). The combination of different tris(dialkylamido)phosphines with the tripodal ligands tpym and tpyo lead to the compounds **71–78** (4.3.16, right).



Z = PO, R = Cy, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ (**66**)
 Z = PO, R = $(t\text{Bu})_2\text{Me}$, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(t\text{Bu})_2\text{Me})]\text{PF}_6$ (**67**)
 Z = PO, R = $t\text{Bu}$, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(t\text{Bu})_3)]\text{PF}_6$ (**68**)
 Z = CH, R = $(t\text{Bu})_2\text{Me}$, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(t\text{Bu})_2\text{Me})]\text{PF}_6$ (**69**)
 Z = CH, R = $t\text{Bu}$, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(t\text{Bu})_3)]\text{PF}_6$ (**70**)

Z = PO, R = Me, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{NMe}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**71**)
 Z = PO, R = Et, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**72**)
 Z = PO, R = $(\text{Et})_2, i\text{Pr}$, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{NEt}_2)_2(\text{N}i\text{Pr}_2))]\text{PF}_6$ (**73**)
 Z = PO, R = pyr, $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{pyr})_3)]\text{PF}_6$ (**74**)
 Z = CH, R = Me, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{NMe}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**75**)
 Z = CH, R = Et, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)]\text{PF}_6$ (**76**)
 Z = CH, R = $(\text{Et})_2, i\text{Pr}$, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{NEt}_2)_2(\text{N}i\text{Pr}_2))]\text{PF}_6$ (**77**)
 Z = CH, R = pyr, $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{pyr})_3)]\text{PF}_6$ (**78**)

Fig. 4.3.16: Synthesized Cu(I) complexes **66** to **70** (with trialkylphosphines) and **71** to **78** (with tris(dialkylamido)phosphines).

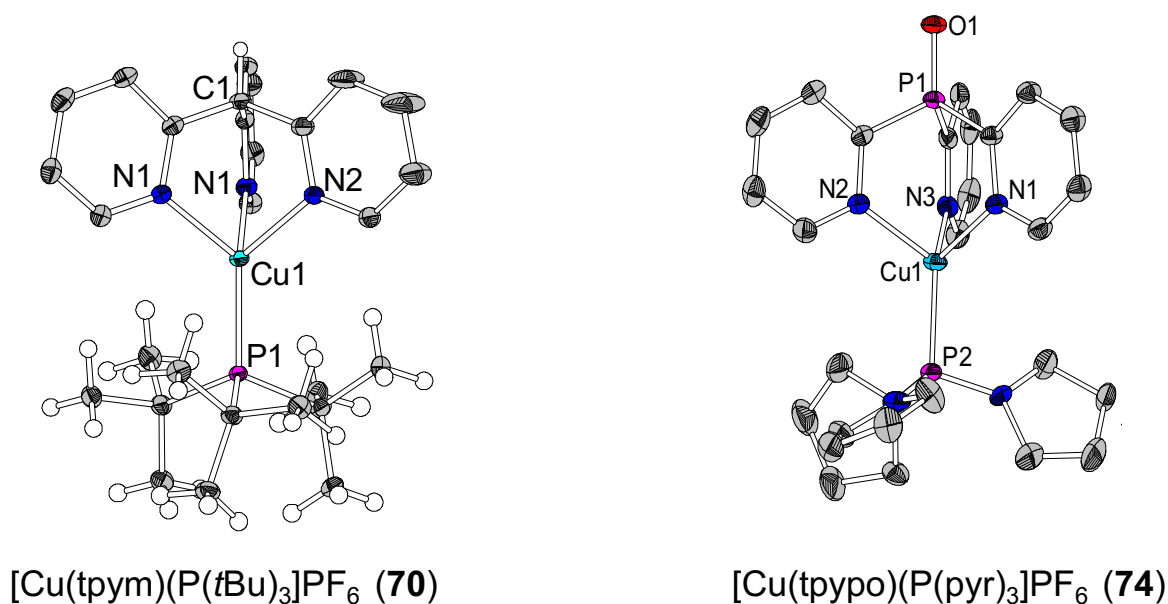


Fig. 4.3.17: Molecular structures of **70** and **74** (anions and H atoms except methyl groups were omitted for clarity).

Furthermore, the photophysical measurements revealed that even sterically enhanced trialkylphosphines and tris(dialkylamido)phosphines are suitable for generating highly efficient Cu(I) emitter materials. The measured quantum yields Φ_{PL} of compounds **66–70** are with 36–88 % in the moderate to high efficiency area. Especially compound **69**, with $\Phi_{\text{PL}} = 88$ %, shows the highest quantum yield behind **61** for a cationic Cu(I) complex in this work.

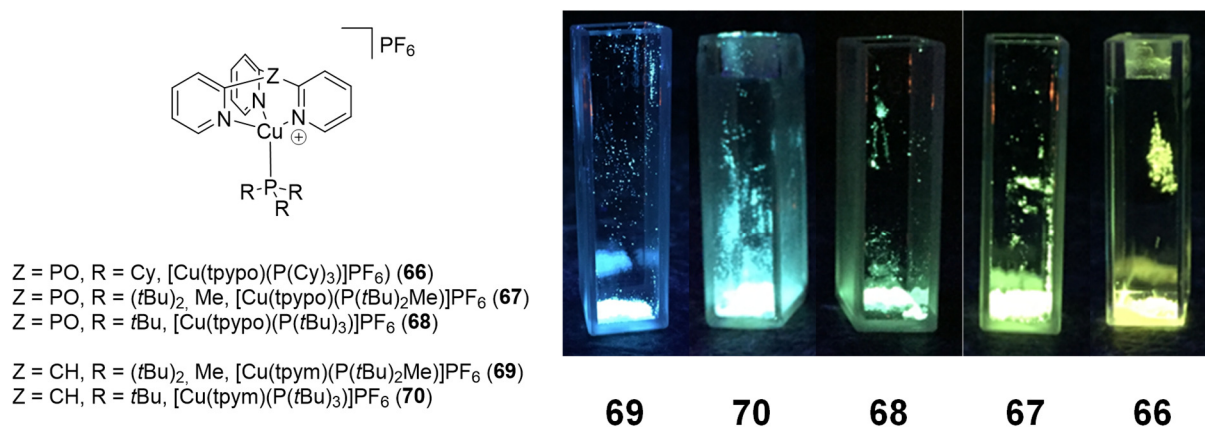


Fig. 4.3.22: Powder emission of **66–70** under UV irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 364$ nm).

The compounds **75** to **78** exhibit quantum yields in the same range ($\Phi_{\text{PL}} = 56$ –74 %), while the quantum yields of the tpypo derivatives **71–74** are significantly smaller ($\Phi_{\text{PL}} = 8$ –32 %).

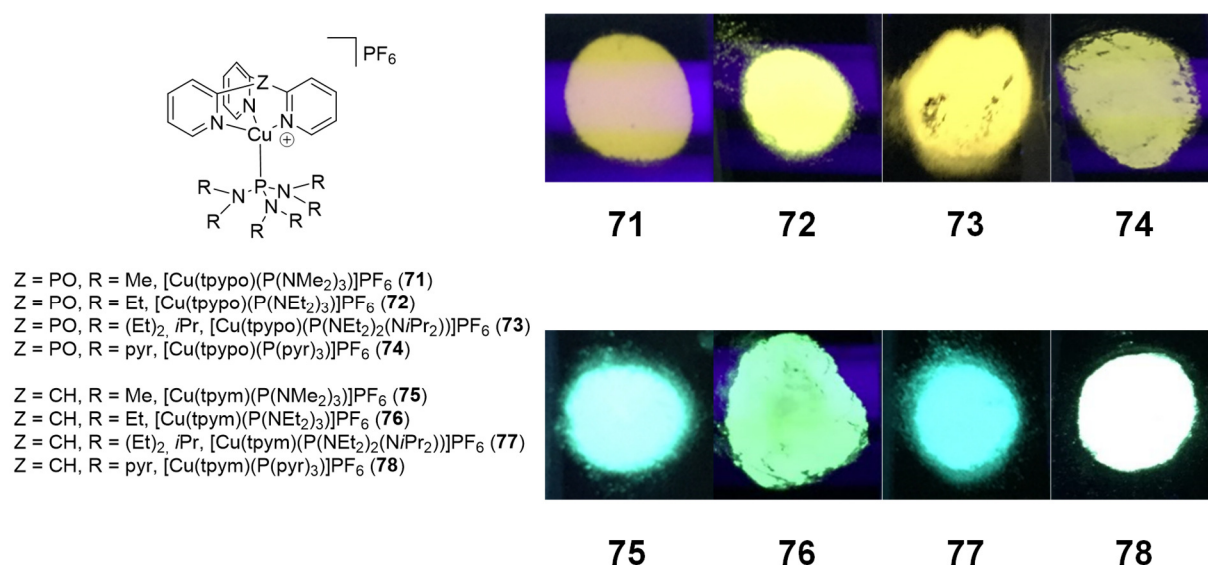


Fig. 4.3.23: Powder emission of **71-78** under UV irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$).

In contrast to the compounds **56** to **58**, no distinct correlation between the steric hindrance or rigidity and the photoluminescence efficiency of the Cu(I) compounds with PR_3 (Fig. 4.3.22) or $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ (Fig. 4.3.23) was observed.

However, due to the strong p-donor character of the trialkylphosphines and tris(dialkylamido)phosphines, an effective tuning of emission color to the yellow-orange range of light could be achieved. With the use of trialkylphosphines a red-shift of emission from blue to turquoise (tpym) and from turquoise-green to yellow-green (tpypo) was achieved. A significant red-shift was observed for compounds **71-74**. Compared with the corresponding *ortho*-alkylated triarylphosphines **60-62** (compare Fig. 4.3.10) a red-shift up to $\Delta\lambda = 66 \text{ nm}$ was achieved.

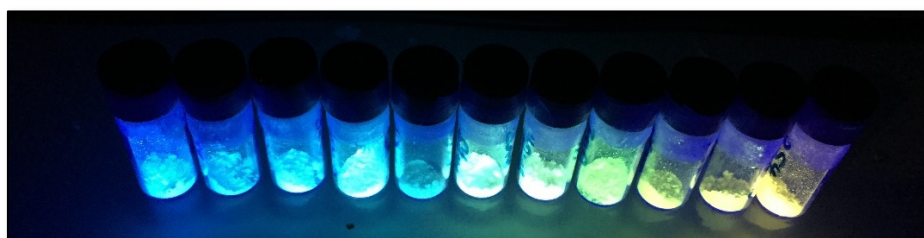
Conclusion

The present work includes the synthesis and investigation of new OLED emitter materials based on Cu(I).

With the specific modification of different parameters and a consequent development a series of highly efficient, neutral sublimable Cu(I) halide emitter materials could be created. With quantum yields Φ_{PL} of 89 % in powder and 56 % in PMMA matrix these compounds not only number among the most efficient Cu(I) halide emitters to date, but also the processability *via* sublimation makes them a potential candidate for OLED application.

With the rational development and optimization of the complex system $[\text{Cu}(\text{tpyz})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, invented by GNEUSS *et al.*, a series of highly efficient cationic Cu(I) emitter materials could be generated. These outstanding Cu(I) emitter materials exhibit quantum yields Φ_{PL} of up to 95 % in powder, up to 84 % in PMMA matrix and up to 76 % in solution, making them currently the best overall emitter systems. Especially the high quantum yields Φ_{PL} coupled with combined emission properties and short life times of the excited states reveal the high potential of this emitter system for application in OLED technology. Moreover, its high variability regarding the tuning of emission colors by changing the monodentate ligand enable the generation of efficient emitter materials from the deep-blue to the yellow area of visible light with quantum yields > 60 %.

A further development and completion of this emitter system should involve the preparation of emitter materials with luminescence in the red area of light. This could be managed by exchange of the established tripod ligands tpyo and tpym by electron poor derivatives. Electron poor derivatives could be obtained by using fluorinated pyridine derivatives or pyridines with larger conjugated π -systems like quinoline derivatives.



5

EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Inhaltsverzeichnis

5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	323
5.1	Inhaltsverzeichnis.....	323
5.2	Allgemeine Arbeitstechniken	325
5.3	Ausgangsverbindungen	325
5.4	Analytik.....	326
5.4.1	Kernresonanzspektroskopie.....	326
5.4.2	Infrarotspektroskopie.....	327
5.4.3	Massenspektrometrie.....	327
5.4.4	Quantenchemische Rechnungen	328
5.4.5	Photophysikalische Messungen.....	328
5.5	Synthese	329
5.5.1	Kapitel I: Synthese der Liganden.....	329
5.5.2	Kapitel I: Synthese der Komplexe.....	336
5.5.3	Kapitel II: Synthese der Liganden	364
5.5.4	Kapitel II: Synthese der Komplexe	375
5.5.5	Organische Emmitter.....	393
5.6	Literaturverzeichnis	401

5

EXPERIMENTELLER TEIL

5.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen von hydrolyse- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen und Stoffen wurden mittels Standard-SCHLENK-Techniken durchgeführt. Dabei wurden die Apparaturen im Feinvakuum getrocknet und durch Befüllen mit einem Inertgas (N₂ 5.0, Fa. PRAXAIR; Ar 5.0, Fa. PRAXAIR) inertisiert. Das Feinvakuum wurde durch eine RZ5-Drehschieberpumpe der Fa. VACUUBRAND erzeugt. Der zur Verfügung stehende Enddruck der SCHLENK-Vakuumanlage entsprach $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Luftempfindliche Proben wurden in *Gloveboxen* des Typs LABstar (Fa. MBRAUN) unter N₂ 5.0 (Fa. PRAXAIR) gehandhabt und gelagert.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden unter Inertgas absolutiert¹ und unter N₂ 5.0 (Fa. PRAXAIR) gelagert. Bei der Entnahme der absolutierten Lösungsmittel passierten diese eine, mit Aluminiumoxid/ Molekularsieb 4 Å/ R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) bestückte Säule. Deuterierte Lösungsmittel (CDCl₃, CD₂Cl₂, C₆D₆, CD₃CN, THF-d₈) wurden nach Standardmethoden absolutiert¹ und über Molekularsieb (3 Å/ 4 Å) gelagert.

5.3 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien wurden – sofern nicht anders erwähnt- von den Firmen ACROS, FLUOROCHEM, SIGMA ALDRICH, FLUKA, ALFA AESAR, TCI CHEMICALS, UMICORE, ABCR bezogen. Lithiumorganyle wurden entweder von der Fa. ROCKWOOD LITHIUM oder SIGMA ALDRICH bezogen.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt und deren Synthesen in Kapitel 5.7 nicht weiter aufgeführt:

CuSPh², CuSePh³, *n*-Butylmagnesiumbromid⁴, [PdCl₂(dppb)]⁵, Bis(diphenylphosphino)butan⁶, Chlorodi-*ortho*-tolylphosphin⁷, Bis(diethylamido)chlorophosphin⁸, Diethylamidochlorophenylphosphin⁹, Diethylamidochloro-*ortho*-tolylphosphin¹⁰, Di-*ortho*-tolylphenylphosphin¹¹, Diphenyl-*ortho*-tolylphosphin¹², [Cu(MeCN)₄]PF₆¹³, [ZnCl₂(TMEDA)]¹⁴, Tris-2-methoxyphenylphosphan¹⁵, Bis(diethylamido)(diisopropylamido)phosphin¹⁶.

5.4 Analytik

5.4.1 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren dieser Arbeit wurden an den Geräten BRUKER Avance II 300 MHz, BRUKER Avance III HD 250 MHz, BRUKER Avance III HD 300 MHz, BRUKER Avance III 500 MHz oder BRUKER Avance III HD 500 MHz aufgenommen. Die Messungen an den Hochfeldgeräten BRUKER Avance III 500 MHz und BRUKER Avance III HD 500 wurden durch die Service-Mitarbeiter der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg CORNELIA MISCHKE und GERT HÄDE durchgeführt. Soweit nicht anders erwähnt, wurden die Messungen bei 300 K durchgeführt. Alle gemessenen ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren sind ¹H-entkoppelt. Die chemische Verschiebung der gemessenen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurde relativ zu Tetramethylsilan gemessen. Die chemische Verschiebung der ³¹P-NMR-Spektren wurde relativ zu 85%iger Phosphorsäure gemessen. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden anhand der Lösungsmittelsignale (Tab. 5.3.1.1) kalibriert, die Kalibrierung der ³¹P-NMR-Signale erfolgte extern.

Tab. 5.3.1.1: Verwendete NMR-Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen.

	DMSO-d ⁶	CDCl ₃	CD ₂ Cl ₂	C ₆ D ₆	CD ₃ CN
¹ H [ppm]	2.50	7.26	5.32	7.16	1.94
¹³ C [ppm]	39.52	77.16	53.84	118.26	128.06

Die Atom-Zuordnung wurde – sofern sinnvoll – unter Zuhilfenahme von 2D-NMR-Spektroskopie erreicht (COSY, HSQC, HMBC). Die Multiplizitäten der einzelnen Signale werden

wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), qt (Quintett), sept (Septett), m (Multipllett), br (breites Signal), dd (Dublett von Dublett), ddd (Dublett von Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet) und dddd (Dublett von Dublett von Dublett von Dublett).

5.4.2 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden von Pulvern an einem ATR-FT-IR-Spektrometer (Typ *Alpha-P*) der Firma BRUKER bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Auswertung wurde mit dem Programm OPUS 6.5 durchgeführt.¹⁷ Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) angegeben. Die Intensitäten werden wie folgt eingeordnet: ss = sehr stark (0-50% Transmission), s = stark (50-70% Transmission), m = mittel (70-90% Transmission), w = schwach (90-100% Transmission).

5.4.3 Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem LTQ-FT Ultra der Fa. FISCHER SCIENTIFIC aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde dabei eine Mischung von Acetonitril, Dichlormethan und Methanol verwendet. Die Aufnahme der LIFDI- und FD-Massenspektren erfolgte mit einem AccuTOF GCv der Fa. JEOL. Je nach Wunsch wurde hierbei Toluol oder Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Die Durchführung erfolgte durch Service-Mitarbeiter der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie der Philipps-Universität Marburg. Die Molekülfragmente wurden im Verhältnis Masse zu Ladung m/z angegeben. Eine exakte Zuordnung der gefunden Massenfragmente zu einer bestimmten Summenformel wurde durch den Vergleich eines hochaufgelösten Spektrums mit der charakteristischen Isotopenverteilung erreicht. Neben dem Molekülfragment mit der höchsten natürlichen Häufigkeit, sind auch Molekülfragmente mit hoher Übereinstimmung zum gesuchten Moleküls aufgeführt.

5.4.4 Quantenchemische Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden von MARIUS KLEIN (AG SUNDERMEYER) durchgeführt. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit den Programmen GAUSSIAN09¹⁸ und ORCA¹⁹ durchgeführt. Es wurden *DFT*- und *TD-DFT*- Rechenmethoden verwendet. Als Funktional wurden PBE^{20,21} und als Basissatz def2-TZVPP^{7,22} verwendet. Die Auswertung der quantenchemischen Daten erfolgte mit CHEMCRAFT 1.8.²³

5.4.5 Photophysikalische Messungen

Die selbstständigen Messungen der Pulver-Anregungs- und Emissionsspektren wurden an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Spektren wurden an einem VARIAN Cary Eclipse bei 300 K mit einer Anregungswellenlänge λ_{max} von 350 nm aufgenommen. Hierfür wurden die Pulverproben zwischen zwei Quarzglas-Plättchen zerrieben.

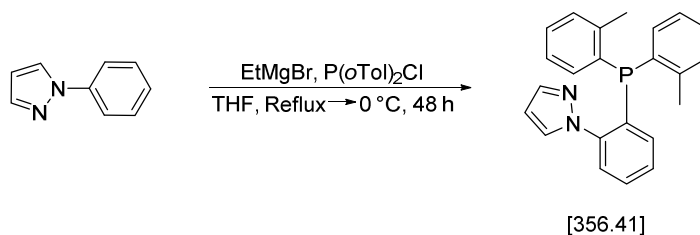
Die photophysikalischen Messungen von ALEXANDER SCHINABECK und MAHBOUBEH JASHMIDI aus der Arbeitsgruppe von PROF. DR. HARTMUT YERSIN wurden an der Universität Regensburg durchgeführt.

Die Absorptionsspektren wurden an einem VARIAN Cary 300 Spektrometer und die Emissionsspektren an einem Fluorolog 3-22 Spektrometer (Fa. HORIBA JOBIN YVON) mit gekühltem Photomultiplier (RCA C7164R) aufgenommen. Die Abklingzeit τ wurde ebenfalls mit dem RCA C7164R in Kombination mit einer FAST ComTec multichannel scaler PCI-Karte gemessen. Die zeitliche Auflösung beträgt bei diesem Aufbau 250 ps. Als Anregungsquelle für die Messungen der Abklingzeit τ wurden ein gepulster Diodenlaser vom Typ Picobrite PB-375L) mit einer Anregungswellenlänge λ_{max} von 378 nm und einer Pulsweite von < 100 ps verwendet. Die Messungen der Photolumineszenz-Quant.enausbeute Φ_{PL} bei 300 K und bei 77 K erfolgten an einem C9920-02 System der Fa. HAMAMATSU PHOTONICS. Die temperaturabhängigen Messungen der Abklingzeit (1.6 K bis 300 K) wurden in einem Helium-Kryostaten (Cryovac Konti Cryostat IT) mit kontrolliertem Gasfluss und Heizung verwendet. Die Einbettung der Emitttermaterialien in PMMA-Matrix erfolgte durch Herstellen einer Lösung (1 wt%) in Aceton oder Dichlormethan, gefolgt von Rotationsbeschichtung (*spin coating*) einer Quarzglas-Platte. Die verwendeten Lösungen wurden unmittelbar vor der Messung entgast.

5.5 Synthese

5.5.1 Kapitel I: Synthese der Liganden

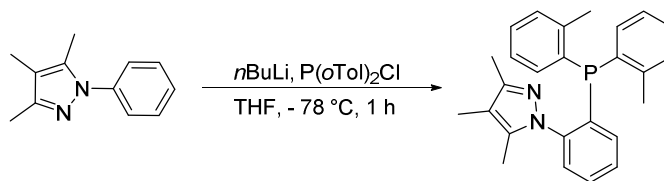
5.5.1.1 Synthese von 1-[2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl]-1*H*-pyrazol (**H₃pzPTol₂**) (**NRX278**)



Zu einer Lösung von 2.75 mL 1*H*-Phenylpyrazol (20.8 mmol, 1 Äq.) in 40 mL THF (abs.), wurden 25 mL EtMgBr-Lösung (1M in THF; 25 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 48 h auf Reflux erhitzt und dann auf RT abgekühlt. Es wurden 8.5 g Chlor(di-*ortho*-tolyl)phosphin (31.2 mmol, 1.5 Äq.) in 10 mL THF (abs.), bei 0 °C langsam zugetropft. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung auf RT gebracht und die Reaktionslösung 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit 10 mL Wasser gequenchet und das Produkt mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch (Silicagel 60 M) aufgereinigt (DCM). Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.60 g (62 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.65 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.62 – 7.51 (m, 1H), 7.47 (dt, J = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.40 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 7.33 – 7.15 (m, 6H), 7.10 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 6.98 (ddd, J = 7.7, 3.4, 1.3 Hz, 1H), 6.83 (dd, J = 7.0, 4.1 Hz, 2H), 6.28 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 2.28 (s, 6H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 142.58 (s), 140.10 (s), 135.27 (s), 134.62 (d, J = 11.5 Hz), 133.45 (s), 130.41 (d, J = 4.8 Hz), 129.13 (s), 128.74 (s), 126.78 (d, J = 3.0 Hz), 126.39 (s), 106.26 (s), 21.19 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = – 30.22 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 357.1512 (60, ber. 357.1515, [L+H]⁺); **CHN** C₂₃H₂₁N₂P (356.41 g/mol) ber. N 7.86, C 77.51, H 5.94 %, gef. N 7.16, C 77.51, H 5.91 %.

5.5.1.2 Synthese von 1-[2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl]-3,4,5-trimethyl-1*H*-pyrazol (Me₃pzPTol₂) (NRX312)

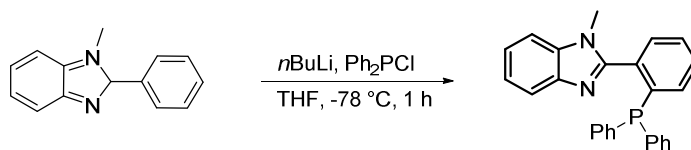


[398.49]

Zu einer Lösung von 3.0 g 3,4,5-Trimethyl-1*H*-Phenylpyrazol (16.1 mmol, 1 Äq.) in 40 mL THF (abs.) wurden bei -78 °C 7.0 mL *n*BuLi-Lösung (2.75 M in Hexan, 19.3 mmol, 1.2 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und dann auf 0 °C aufgetaut. Es wurden 5.21 g Chloro(di-*ortho*-tolyl)phosphin (20.9 mmol, 1.3 Äq.) langsam zugegeben. Die Reaktion wurde mit 10 mL Wasser gequencht und mit 3 x 30 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch (Silicagel 60 M) aufgereinigt (DCM). Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.58 g (87 %), farbloser Feststoff; ¹**H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ(ppm) = 7.37 (td, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.29 – 7.20 (m, 3H), 7.18 (dd, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.15 – 7.09 (m, 2H), 7.04 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 6.96 (ddd, *J* = 4.4, 3.6, 1.6 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 6.6, 4.1 Hz, 2H), 2.25 (d, *J* = 1.1 Hz, 6H), 1.98 (s, 3H), 1.86 (d, *J* = 4.6 Hz, 6H); ¹³**C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ(ppm) = 147.09 (s), 144.00 (s), 142.93 (s), 142.56 (s), 137.11 (s), 136.83 (s), 134.86 (d, *J* = 12.2 Hz), 134.00 (s), 129.97 (d, *J* = 4.9 Hz), 129.33 (s), 128.65 (d, *J* = 3.8 Hz), 128.33 (d, *J* = 2.7 Hz), 126.04 (s), 111.72 (s), 21.58 (s), 21.28 (s), 11.83 (s), 10.37 (d, *J* = 4.8 Hz), 8.26 (s); ³¹**P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ(ppm) = -30.78 (s); **ESI**⁺/**HRMS** (DCM/ MeCN): *m/z*(%) = 399.6 (100) ([*M*+*H*])⁺ ber. 399.1985, gef. 399.1982); **CHN** C₂₆H₂₇N₂P (398.49 g/mol)* 0.1 DCM ber. N 6.88, C 77.03, H 6.74 %, gef. N 6.49, C 76.97, H 6.72 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.1.3 Synthese von 2-[2-(diphenylphosphanyl)phenyl]-*N*-methylbenzimidazol (BzimPPh₂) (NRX304)



[392.44]

Zu einer Lösung von *N*-Methyl-2-phenylbenzimidazol (3.0 g, 14.4 mmol, 1 Äq.) in 40 mL THF (abs.) wurden bei -78 °C langsam 6.0 mL *n*BuLi-Lösung (2.75 M in Hexan, 15.8 mmol, 1.15 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurden 3.1 mL Chlorodiphenylphosphin (16.2 mmol, 1.2 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und dann mit 10 mL Wasser gequenchet und mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen im Feinvakuum als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.07 g (73 %), farbloser Feststoff; ¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.82 – 7.72 (m, 1H), 7.51 – 7.38 (m, 3H), 7.36 – 7.20 (m, 14H), 3.38 (s, 3H); ³¹P-NMR (101 MHz, 300 K, CDCl₃) δ (ppm) = - 10.28 (s); ESI⁺/HRMS (DCM/ MeCN): *m/z* (%) = 393.1514 (100, ber. 393.1521, [M+H]⁺).

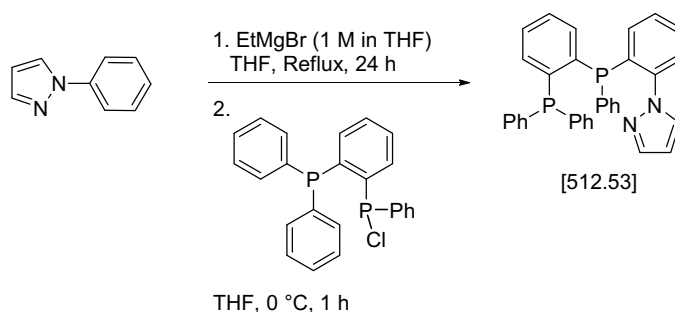
5.5.1.4 Synthese von Chlor(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)phenylphosphin (NRX397)



Zu einer Lösung von 2.0 g 1-Brom-2-(diphenylphosphanyl)benzol (5.8 mmol, 1 Äq.) in Et₂O (abs.), wurden bei -78 °C langsam 2.2 mL *n*BuLi-Lösung (2.75 M in Hexan, 6.2 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Die Lösung wurde über eine Stunde auf 0 °C aufgetaut. Dann wurden 1.16 mL (Diethylamino)chlorophenylphosphin (6.0 mmol, 1.05 Äq.) langsam zugetropft. Die Lösung wurde für 12 h bei RT gerührt und das Vorliegen des Zwischenprodukts mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie kontrolliert. Die Lösung wird anschließend mit HCl (g) begast (ca. 10 min), bis im ³¹P-NMR-Spektrum die komplette Umsetzung des Zwischenprodukts zum Produkt beobachtet wird. Das Lösungsmittel wird im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol (abs.) aufgenommen, der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.63 g (69 %), farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.15 – 7.98 (m, 1H), 7.63 – 6.97 (m, 19H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 139.70 (s), 139.25 (s), 135.53 (s), 134.28 (d, $J = 3.3$ Hz), 133.44 (d, $J = 18.5$ Hz), 132.72 (s), 132.43 (s), 131.26 (d, $J = 10.0$ Hz), 130.21 (s), 130.09 (s), 129.96 (s), 128.70 (s), 128.40 (dd, $J = 7.1, 3.2$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 72.75 (d, $J = 281.4$ Hz), -20.39 (d, $J = 281.3$ Hz).

5.5.1.5 Synthese von (2-(Diphenylphosphino)phenyl)(2-(1H-pyrazolylphenyl)phenylphosphin) ($\text{H}_3\text{pzdppbz}$) (NRX398)

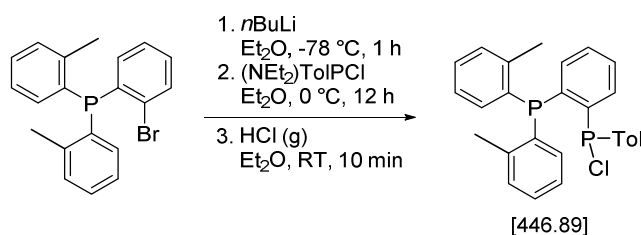


Zu einer Lösung von 1H- Phenylpyrazol (0.78 mL, 5.8 mmol, 1 Äq.) in 24 mL THF (abs.), wurden 6.0 mL EtMgBr-Lösung (1M in THF; 6.0 mmol, 1.05 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h auf Reflux erhitzt und dann auf 0 °C abgekühlt. Es wurden 1.63 g Chlor(2-(diphenylphosphino)phenyl)phenylphosphin (4.0 mmol, 0.8 Äq.) in 15 mL THF (abs.), bei 0 °C langsam zugetropft. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung auf RT gebracht und die Reaktionslösung 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit 10 mL Wasser gequencht und mit 3 x 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch aufgereinigt (Silicagel 60 M/DCM). Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.84 g (41 %), farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.77 – 7.71 (m, 1H), 7.49 – 7.40 (m, 2H), 7.36 (dt, 1H), 7.30 – 7.00 (m, 20H), 6.90 (dd, 1H), 6.19 – 6.12 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 144.60 (s), 144.33 (s), 143.90 (d, $J = 9.8$ Hz), 143.49 (d, $J = 6.3$ Hz), 143.36 (d, $J = 7.0$ Hz), 142.96 (d, $J = 10.6$ Hz), 140.42 (s), 137.48 (d, $J = 5.9$ Hz), 137.32 (d, $J = 5.8$ Hz), 136.95 (s), 136.79 (s), 136.55 (d, $J = 5.1$ Hz), 136.39 (d, $J = 5.1$ Hz), 135.56 (s), 134.67 (d, $J = 6.5$ Hz), 134.50 (s), 134.23 (s), 134.03 (s), 133.80 (d, $J = 4.2$ Hz), 133.52 (s), 133.22 (d, $J = 7.4$ Hz), 132.94 (d, $J = 7.5$ Hz), 130.99 (d, $J = 7.1$ Hz), 129.55 (s), 129.23 (d, $J = 7.7$ Hz), 128.69 (s), 128.50 (s), 128.40 (s), 128.33 (s), 128.31 (s), 128.30 (s), 128.22 (s), 127.84

(s), 126.01 (d, $J = 2.3$ Hz), 106.33 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -15.57 (d, $J = 165.4$ Hz), -20.94 (d, $J = 165.5$ Hz); ESI^+/HRMS (DCM/ MeCN): m/z (%) = 513.1646 (100, ber. 513.1644, $[\text{L}+\text{H}]^+$); CHN $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2$ (512.53 g/mol) ber. N 5.47, C 77.33, H 5.11 %, gef. N 5.47, C 76.70, H 5.11 %.

5.5.1.6 Synthese von Chlor(2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)-*ortho*-tolylphosphin (MW003)

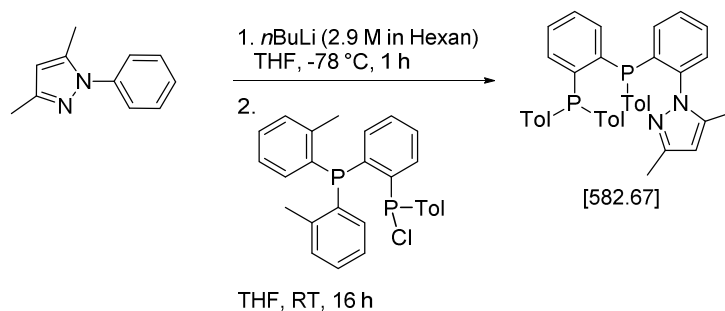


Zu einer Lösung von 3.95 g (2-Bromphenyl)-di-*ortho*-tolylphosphin (10.7 mmol, 1.00 Äq.) in 150 mL Et_2O (abs.) wurden bei -78 °C tropfenweise 4.05 mL *n*-BuLi-Lösung (2.9 M in Hexan, 11.8 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben. Die entstehende Suspension wird über 1 h auf 0 °C erwärmt und 2.59 g Chloro-(diethylamido)-*ortho*-tolylphosphin (2.12 mL, 11.3 mmol, 1.06 Äq.) langsam zuge tropft. Die gelbe Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt und das Zwischenprodukt mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie kontrolliert.

Zu dem Reaktionsgemisch wurden 8.02 mL HCl in Dioxan (4 M, 32.1 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Der vollständige Umsatz wurde mit $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie überwacht. Die farblose Suspension wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und in 30 mL Toluol (abs.) aufgenommen. Filtration über Celite[®] und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum führte zu dem Produkt, als farbloser Feststoff.

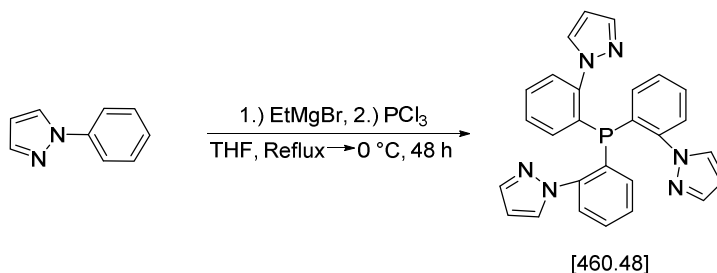
Ausbeute: 3.94 g (83 %), farbloser Feststoff; $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 69.41 (d, $J = 291.2$ Hz), -29.93 (d, $J = 287.3$ Hz).

5.5.1.7 Synthese von (2-(Di-ortho-tolylphosphino)phenyl)(2-(1*H*-pyrazolyl-phenyl)phenyl)phosphin (Me₂pzdtpbz) (MW005)



Zu einer Lösung von 0.82 g 3,5-Dimethyl-1*H*-Phenylpyrazol (4.77 mmol, 1 Äq.) in 40 mL THF (abs.), wurden bei -78 °C langsam 1.73 mL *n*-BuLi-Lösung (2.9 M in Hexan; 5.02 mmol, 1.05 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 1 h auf 0 °C erwärmt und dann eine Lösung von 2.13 g Chlor(2-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl)-*ortho*-tolylphosphin (4.78 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL THF (abs.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 1.5 h auf Reflux erhitzt und anschließend 16 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit 10 mL Wasser gequencht und mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch aufgereinigt (Silicagel 60 M/DCM). Das erhaltene gelbe Öl wurde im Ultraschallbad mit Pentan gewaschen, bis ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Umkristallisieren in Hexan und Filtration lieferten das Produkt als farbloser Feststoff.

Ausbeute: 1.41 g (51 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.34 (td, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.28 – 7.21 (m, 2H), 7.21 – 7.07 (m, 6H), 7.07 – 6.95 (m, 5H), 6.95 – 6.80 (m, 5H), 6.65 (dd, J = 18.4, 6.7 Hz, 2H), 5.61 (s, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.11 (s, 5H), 2.08 (s, 3H), 1.91 (s, 3H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 147.86 (s), 142.59 (s), 135.61 – 135.26 (m), 134.98 (d, J = 26.9 Hz), 134.17 (s), 133.68 (d, J = 34.7 Hz), 129.92 (d, J = 12.4 Hz), 129.61 (s), 129.39 – 128.20 (m), 125.90 (d, J = 16.8 Hz), 105.33 (s), 21.27 (d, J = 11.0 Hz), 13.37 (s), 11.93 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = -27.36 (d, J = 147.2 Hz), -28.57 (d, J = 147.1 Hz); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 583.2414 (100, ber. 583.2426, [L+H]⁺); **CHN** C₃₃H₂₆N₂P₂ (512.53 g/mol) ber. N 4.81, C 78.33, H 6.23 %, gef. N 4.73, C 78.38, H 6.46 %.

5.5.1.8 Synthese von Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (H₃tpzP) (NRX045)

Zu einer Lösung von 6.43 mL 1*H*-Phenylpyrazol (48.7 mmol, 1.00 Äq.) in 15 mL THF (abs.), wurden 50 mL EtMgBr-Lösung (1M in THF; 50.0 mmol, 1.05 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 48 h auf Reflux erhitzt und dann auf 0 °C abgekühlt. Es wurden 1.40 mL Phosphortrichlorid (16.0 mmol, 0.33 Äq.) bei 0 °C langsam zugetropft. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung auf RT gebracht und die Reaktionslösung 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser gequench und mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch aufgereinigt (DCM). Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.19 g (84 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.42 (ddd, J = 2.2, 1.4, 0.5 Hz, 1H), 7.39 – 7.31 (m, 2H), 7.28 (ddd, J = 7.9, 4.0, 1.4 Hz, 1H), 7.20 (td, J = 7.4, 1.6 Hz, 1H), 7.07 (ddd, J = 7.7, 3.0, 1.4 Hz, 1H), 6.14 (dd, J = 2.3, 1.9 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 144.86 (s), 144.55 (s), 140.31 (s), 135.82 (s), 133.53 (s), 133.24 (s), 131.00 (d, J = 5.6 Hz), 130.02 (s), 128.27 (s), 125.90 (d, J = 2.7 Hz), 106.57 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ (ppm) = –31.06 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 461.3 (10, [L+H]⁺), 483.1461 (100, ber. 483.1458, [L+Na]⁺); **Xray**: vorhanden.

5.5.2 Kapitel I: Komplex-Synthese

5.5.2.1 Dimere Komplexe mit Cu(I)-Halogeniden

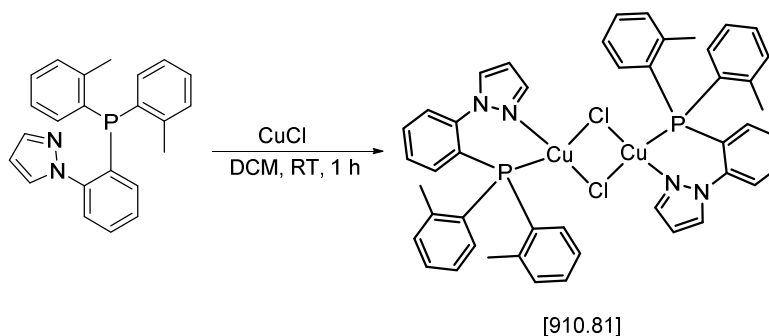
5.5.2.1.1 AAV 1

Stöchiometrische Mengen des Liganden und des Kupferhalogenid-Salzes werden entweder in Dichlormethan oder in Acetonitril, bei Raumtemperatur für 1-12 h gerührt. Dabei wird zunächst das Kupferhalogenid in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und dann der Ligand als Feststoff hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 1-12 h gerührt und dann das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in Diethylether aufgenommen und mazeriert. Der Ether wird durch Zentrifugieren und Dekantieren entfernt und das Produkt weitere zweimal mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wird das Produkt als Feststoff erhalten werden.

5.5.2.1.2 Reproduktion von CuX-Komplexen mit 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol, 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol und 1-[2-(Diphenylphosphino) phenyl]-3,4,5-trimethyl-1*H*-pyrazol (Master Thesis)

Im Rahmen der Dissertation erfolgte eine erneute Synthese der, in der eigenen Masterarbeit²⁴ beschriebenen, dimeren Kupferhalogenid-Komplexen mit den Liganden 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol, 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol und 1-[2-(Diphenylphosphino) phenyl]-3,4,5-trimethyl-1*H*-pyrazol. Dabei wurden die Reaktionen statt in Acetonitril (Masterarbeit), in Dichlormethan durchgeführt, um ein Vorliegen von Acetonitril-Addukten im Produkt zu verhindern.

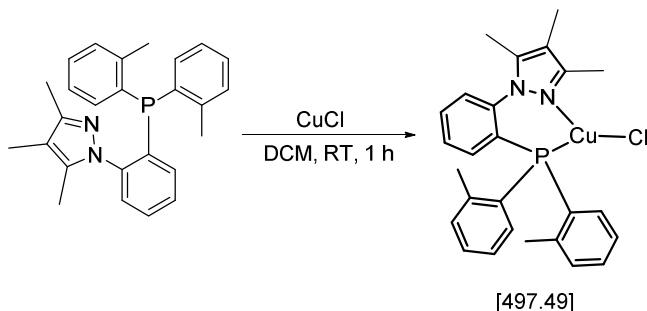
5.5.2.1.3 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPTol}_2)]_2$ (NRX289)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 1**. Es wurden 101 mg $\text{H}_3\text{pzPTol}_2$ (0.29 mmol, 1 Äq.), 28 mg CuCl (0.28 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) umgesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.86 (s, 1H), 7.65 – 7.50 (m, 2H), 7.35 (dd, J = 12.3, 7.3 Hz, 5H), 7.08 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.75 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.30 (s, 1H), 2.63 (s, 6H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 143.49 (s), 133.02 (s), 131.75 (s), 131.00 (s), 126.56 (s), 22.64 (d, J = 15.6 Hz), (aufgrund der geringen Konzentration konnten nicht alle Signale aufgelöst werden); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -26.43 (s); **FD^+/HRMS** (DCM): m/z (%) = 775.2181 (100, ber. 775.2182, $[\text{CuL}_2]^+$); **CHN** $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (910.81 g/mol)* 0.14 DCM ber. N 6.07, C 60.05, H 4.62 %, gef. N 5.88, C 60.04, H 4.61 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.2.1.4 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPTol}_2)]$ (NRX424)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 1**. Es wurden 100 mg $\text{Me}_3\text{pzPTol}_2$ (0.25 mmol, 1 Äq.), 25 mg CuCl (0.25 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) umgesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.50 (td, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.31 (t, J = 7.7 Hz, 3H), 7.25 – 7.19 (m, 2H), 7.13 – 6.99 (m, 3H), 6.93 (dd, J = 11.1, 4.4 Hz, 1H), 6.84 (t, J = 8.3 Hz, 2H), 2.61 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.71 (s, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 150.27 (s), 143.50 (d, J = 18.8 Hz), 140.46 (s), 137.89 (s), 133.58 (d, J = 4.6 Hz), 132.95 (s), 131.22 (d, J = 7.5 Hz), 130.52 (d, J = 15.2 Hz), 128.78 (d, J = 4.4 Hz), 128.16 (s), 126.75 (d, J = 30.6 Hz), 126.43 – 126.32 (m), 126.04 (d, J = 5.7 Hz), 113.95 (s), 65.81 (s), 22.40 (d, J = 17.5 Hz), 15.25 (s), 12.15 (s), 10.94 (s), 7.78 (s); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -27.62 (s); **ESI^+/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 461.1202

(100) ($[\text{CuL}]^+$ ber. 461.1202); **CHN** $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (497.49 g/mol) * 0.6 Et_2O ber. N 5.17, C 62.93, H 6.14 %, gef. N 5.08, C 62.78, H 5.95 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.2.2 Dimere Komplexe mit Cu(I)-Phenylthiolaten und -selenolaten

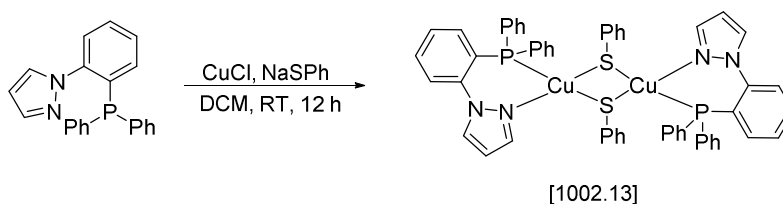
5.5.2.2.1 AAV 2

Stöchiometrische Mengen des Liganden und des Kupferhalogenids, sowie des Natriumthiophenolats wurden in Dichlormethan, bei Raumtemperatur für 12 h gerührt. Dabei wird zunächst das Kupferhalogenid in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und dann der Ligand als Feststoff hinzugefügt. Sobald sich das Kupferhalogenid komplett gelöst hat, wurde das Natriumthiophenolat zugegeben. Es ist eine Farbveränderung von farblos nach gelb zu sehen und es bildet sich farbloser Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h gerührt, dann wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Pentan gewaschen und das Lösungsmittel durch Zentrifugieren und Dekantieren entfernt. Nach Trocknen im Feinvakuum wird das Produkt als Feststoff erhalten werden.

5.5.2.2.2 AAV 3

Stöchiometrische Mengen des Liganden und des Kupferthiophenolats oder des Kupferselenophenolats werden in Acetonitril bei RT für 12 h gerührt. Dabei wird zunächst das Kupferthiophenolat bzw. das Kupferselenophenolat in Acetonitril vorgelegt und dann der Ligand als Feststoff hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel, welcher durch Zentrifugieren und Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert wurde. Der Feststoff wurde dann noch zweimal mit Acetonitril gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

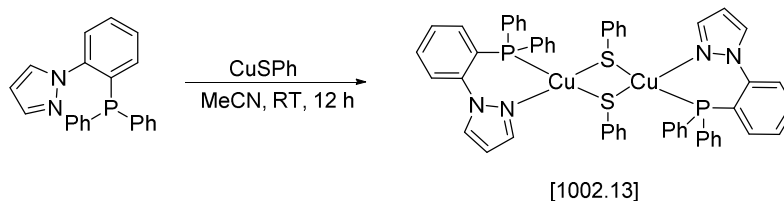
5.5.2.2.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (NRX254)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 2**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 40 mg Natriumthiophenolat (0.30 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.67 (s, 2H), 7.52 – 7.43 (m, 8H), 7.31 (bs, 22H), 7.24 – 7.16 (m, 8H), 6.91 (s, 2H), 6.09 (s, 2H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –8.18 (bs); **ESI⁺** (DCM/MeCN): m/z (%) = 251.3 (100), 391.3 (18, [CuL]⁺), 422.8 (24, [LCuS]⁺), 719.1 (2, [CuL₂]⁺); **CHN** C₅₄H₄₄Cu₂N₄P₂S₂ (1002.13 g/mol) ber. N 5.59, C 64.72, H 4.43, S 6.40 %, gef. N 5.47, C 63.91, H 4.67, S 5.61 %.

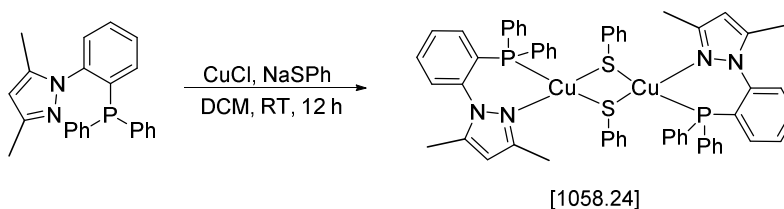
5.5.2.2.4 Synthese von [Cu(SPh)(H₃pzPPh₂)]₂ (NRX254A)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 3**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 56 mg CuSPh (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.54 (s, 2H), 7.44 (m, 6H), 7.25 – 7.22 (m, 30H), 6.90 (m, 2H), 6.65 (s, 2H), 6.02 (s, 2H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –9.82 (bs); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 457.2274 (100), 719.1682 (40, ber. 719.1555, [CuL₂]⁺); **CHN** C₅₄H₄₄Cu₂N₄P₂S₂ (1002.13 g/mol) ber. N 5.59, C 64.72, H 4.43, S 6.40 %, gef. N 5.45, C 63.90, H 4.66, S 5.42 %.

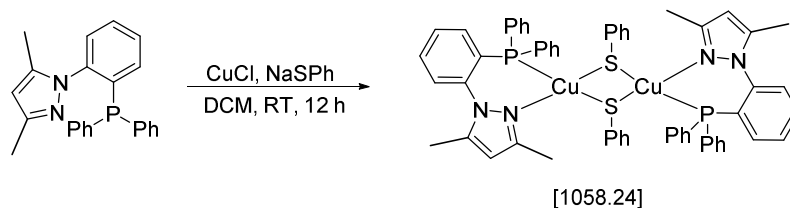
5.5.2.2.5 Synthese von [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)]₂ (NRX256)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 2**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.28 mmol, 1 Äq.), 28 mg CuCl (0.28 mmol, 1 Äq.) und 37 mg Natriumthiophenolat (0.30 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

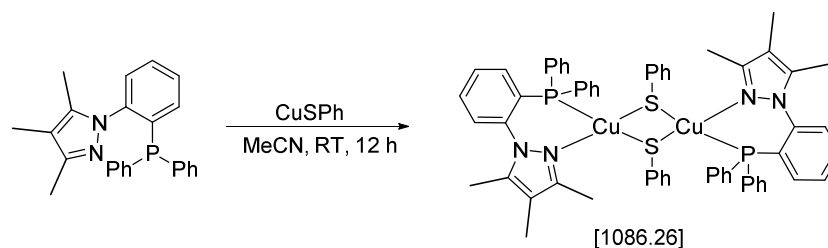
Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.47 – 7.34 (m, 4H), 7.26 – 7.22 (m, 26H), 6.96 (m, 2H), 6.80 – 6.53 (m, 6H), 5.66 (s, 2H), 2.18 (s, 6H), 1.84 (s, 6H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –12.00 (bs); **ESI⁺** (DCM/MeCN/MeOH): m/z (%) = 357.4 (100, [LH]⁺), 391.3 (18, [CuL]⁺), 373.2 (10, [LHO]⁺), 775.2 (1, [CuL₂]⁺); **Xray:** vorhanden.

5.5.2.2.6 Synthese von [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)]₂ (NRX299/NRX299A)



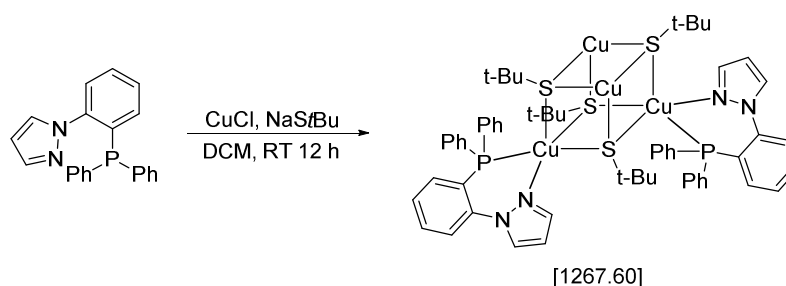
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 3**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.28 mmol, 1 Äq.), 48 mg CuSPh (0.28 mmol, 1 Äq.) in 7 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.47 – 7.10 (m, 30H), 6.98 (s, 2H), 6.75 (s, 6H), 5.68 (s, 2H), 2.18 (s, 6H), 1.87 (s, 6H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –11.97 (bs); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 356.0971 (30, ber. 356.1442, [L]⁺), 775.1730 (100, ber. 775.2181, [CuL₂]⁺); **CHN** C₅₈H₅₂Cu₂N₄P₂S₂ (1058.24 g/mol) ber. N 5.29, C 65.83, H 4.95 %, S 6.06 %, gef. N 4.99, C 65.69, H 4.99, S 5.70 %.

5.5.2.2.7 Synthese von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (NRX300)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 3**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,4,5-dimethyl-1H-pyrazol (0.27 mmol, 1 Äq.), 47 mg CuSPh (0.27 mmol, 1 Äq.) in 7 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.43 (d, 2H), 7.39 – 7.18 (m, 26H), 7.12 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.77 (s, 4H), 2.09 (s, 6H), 1.71 (s, 6H), 1.66 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden; $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -10.10 (bs); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 370.1779 (15, ber. 370.1599, $[\text{L}]^+$), 803.2632 (100, ber. 803.2494, $[\text{CuL}_2]^+$); **CHN** $\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (1086.26 g/mol) ber. N 5.15, C 66.28, H 5.28, S 5.90 %, gef. N 5.08, C 65.61, H 5.16, S 4.91 %.

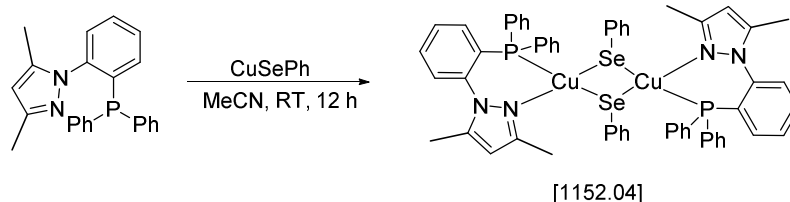
5.5.2.2.8 Synthese von $[\text{Cu}_2(\mu^3\text{-S}t\text{Bu})_2(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (NRX261)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 2**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 34 mg Natriumthio-*tert*-butanolat (0.30 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., leicht beiger Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.64–7.60 (m, 2H), 7.56 – 7.27 (m, 28H), 7.08 – 6.96 (t, 2H), 6.19 (s, 2H), 1.53 (s, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden; $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -11.86 (bs); **FD⁺/HRMS**

(DCM): m/z (%) = 328.1363 (100, 328.1129 [L]⁺), 609.8895 (20, ber. 609.8864, [(CuS*t*Bu)₄]⁺), 719.1727 (90, ber. 719.1555, [CuL₂]⁺), 938.0097 (10, 937.0091 [LH(CuS*t*Bu)₄]⁺).

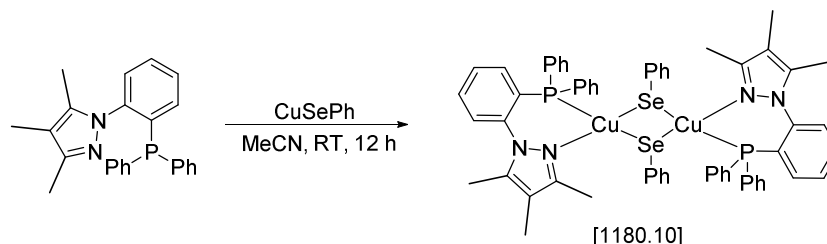
5.5.2.2.9 Synthese von [Cu(SePh)(Me₂pPPh₂)]₂ (NRX361)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 3**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.28 mmol, 1 Äq.), 62 mg CuSePh (0.28 mmol, 1 Äq.) in 7 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.65 – 7.55 (m, 2H), 7.51 – 7.13 (m, 30H), 7.02 (s, 6H), 6.79 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 6.53 (s, 4H), 5.66 (s, 2H), 2.14 (s, 6H), 1.80 (s, 6H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = – 11.23 (bs); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 356.1708 (20 ber. 356.1442 für [L]⁺), 775.2327 (100, ber. 775.2181 für [CuL₂]⁺); **CHN** C₅₈H₅₂Cu₂N₄P₂Se₂ (1152.04 g/mol) ber. N 4.86, C 60.47, H 4.55 %, gef. N 4.40, C 53.93, H 4.24 %.

5.5.2.2.10 Synthese von [Cu(SePh)(Me₃pzPPh₂)]₂ (NRX410)



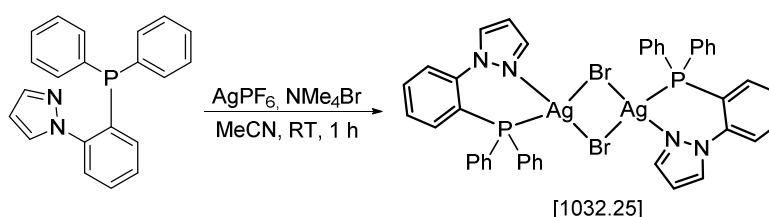
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 3**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,4,5-trimethyl-1*H*-pyrazol (0.27 mmol, 1 Äq.), 59 mg CuSePh (0.27 mmol, 1 Äq.) in 7 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.51 – 7.41 (m, 10H), 7.41 – 7.25 (m, 56H), 7.18 – 7.09 (m, 8H), 7.05 – 6.89 (m, 9H), 6.86 – 6.64 (m, 8H), 6.60

– 6.47 (m, 5H), 2.06 (s, 15H), 1.67 (d, $J = 12.7$ Hz, 34H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden;; $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -10.94 (bs); FD^+/HRMS (DCM): m/z (%) = 370.1928 (10, ber. 370.1599 für $[\text{L}]^+$), 803.2749 (100, ber. 803.2494 für $[\text{CuL}_2]^+$); CHN $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (1180.10 g/mol) ber. N 4.75, C 61.07, H 4.78 %, gef. N 4.51, C 55.21, H 4.54 %.

5.5.2.3 Versuchte Synthese eines dimeren Ag(I)-Halogenid-Komplexes

5.5.2.3.1 Synthese von $[\text{AgBr}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (NRX178)



Zu einer Lösung von 77 mg AgPF_6 (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL MeCN (abs.) wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), bei RT zugegeben. Die farblose Lösung wurde für 5 min, bei RT gerührt. Die Zugabe von 45 mg Tetramethylammoniumbromid führte zur Bildung von farblosem Feststoff, der jedoch wieder in Lösung ging. Die Lösung wurde auf Reflux erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Bei Abkühlen auf RT fiel wieder farbloser Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether dreimal gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

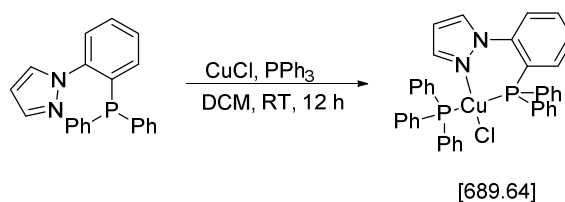
Ausbeute: n.b., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 7.63 – 7.46 (m, 2H), 7.37 (ddt, $J = 14.3, 11.2, 7.3$ Hz, 14H), 7.06 – 6.89 (dt, 1H), 6.09 – 5.95 (t, 1H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3) δ (ppm) = -1.33 (s); ESI^+/HRMS (DCM): m/z (%) = 437.7 (100) ($[\text{AgL}]^+$), 476.4 (50, $[\text{AgL}+\text{MeCN}]^+$), 763.1312 (72, ber. 763.1304, $[\text{L}_2\text{Ag}]^+$); **Xray:** vorhanden.

5.5.2.4 Mononukleare Komplexe mit Cu(I)-Halogeniden

5.5.2.4.1 AAV 4

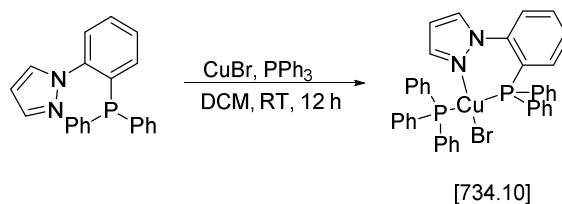
Stöchiometrische Mengen des Liganden, des Kupferhalogenids und des entsprechenden Phosphins wurden in absolutiertem DCM bei RT zur Reaktion gebracht. Dabei wurde zunächst das Kupferhalogenid in DCM vorgelegt und der Ligand zugegeben. Sobald das Kupferhalogenid komplett gelöst war und die Lösung eine gelbliche Farbe angenommen hatte, wurde das Phosphin zugegeben, wobei es direkt in Lösung ging und die Farbe der Lösung von gelb nach farblos umschlägt. Die Reaktionslösung wurde 1-12 h gerührt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether im Ultraschallbad gewaschen und die Waschlösung durch Dekantieren entfernt. Dieser Vorgang wurde zwei weitere Male durchgeführt. Nach Trocknen im Feinvakuum konnte das Produkt in der Regel als farbloser Feststoff erhalten werden.

5.5.2.4.2 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX185)



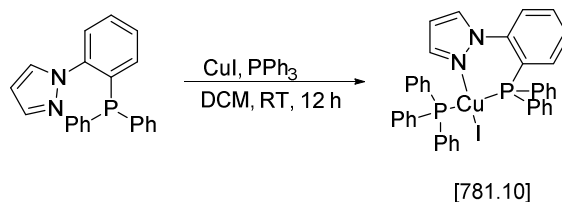
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 80 mg Triphenylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8.06 (dt, 1H), 7.55 – 7.16 (m, 29H), 6.78 (dt, 1H), 6.18 (dt, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 143.73 (s), 134.72 (d, $J = 15.2$ Hz), 134.19 (d, $J = 15.0$ Hz), 133.06 (s), 131.06 (s), 130.52 (d, $J = 19.7$ Hz), 129.79 (s), 128.81 (t, $J = 8.0$ Hz), 125.08 (s), 107.40 (s); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -1.86 (bs), -12.67 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 423.3 (100, $[\text{LCuCl}]^+$), 653.1338 (58, ber. 653.1331, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 719.4 (77, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **Xray:** vorhanden.

5.5.2.4.3 Synthese von $[\text{CuBr}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX183)

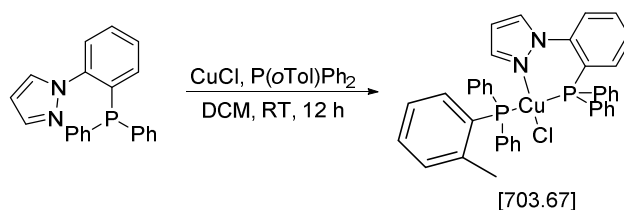
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 44 mg CuBr (0.30 mmol, 1 Äq.) und 80 mg Triphenylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8.10 (d, 1H), 7.50 (dt, $J = 10.9, 4.5$ Hz, 1H), 7.46 – 7.15 (m, 28H), 6.79 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.21 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -2.34 (bs), -14.77 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 422.9 (100, $[\text{LCuCl}]^+$), 653.1344 (58, ber. 653.1331, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 719.3 (64, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **Xray:** vorhanden.

5.5.2.4.4 Synthese von $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX181)

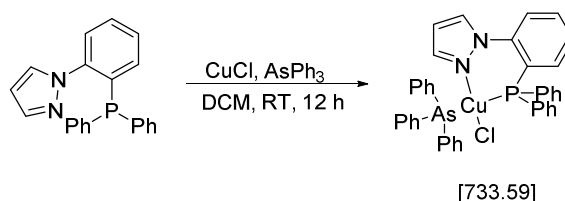
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 59 mg CuI (0.30 mmol, 1 Äq.) und 80 mg Triphenylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8.12 (s, 1H), 7.57 – 7.46 (m, 2H), 7.46 – 7.13 (m, 27H), 6.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.22 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) δ (ppm): = -4.37 (bs), -16.19 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 424.0 (100, $[\text{LCuCl}]^+$), 653.1336 (34, ber. 653.1331, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 719.6 (47, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$).

5.5.2.4.5 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(\text{oTol})\text{Ph}_2)]$ (NRX241)

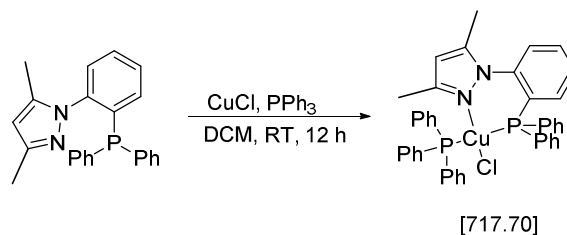
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 84 mg Diphenyl-orthotolylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.06 (s, 1H), 7.54 – 7.44 (m, 1H), 7.44 – 7.12 (m, 24H), 7.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.94 – 6.71 (m, 2H), 6.13 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 2.23 (s, 3H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -7.19 (bs), -14.01 (bs); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 667.1485 (10, ber. 667.1493, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 719.1647 (77, ber. 719.1555, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{ClCuN}_2\text{P}_2 \cdot 1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (703.67 g/mol) ber. N 3.55, C 62.45, H 4.60 %, gef. N 3.44, C 62.84, H 4.59 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.2.4.6 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{AsPh}_3)]$ (NRX191)

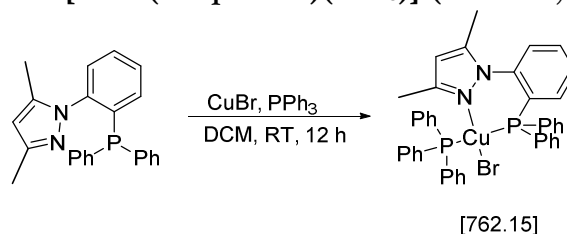
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 93 mg Triphenylarsan (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.94 (s, 1H), 7.50 (dt, $J = 11.5, 3.9$ Hz, 1H), 7.43 – 7.20 (m, 28H), 6.88 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H), 6.20 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 142.96 (s), 138.29 (s), 134.24 (d, $J = 16.5$ Hz), 133.69 (s), 132.97 (s), 130.88 (s), 130.63 (s), 128.87 (d, $J = 9.7$ Hz), 128.65 (s), 125.37 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -10.61 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 391.6 (24, $[\text{LCu}]^+$), 423.3 (93, $[\text{LCuCl}]^+$), 697.0813 (7, ber. 697.0810, $[\text{LCu}(\text{AsPh}_3)]^+$), 719.5 (100, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{AsClCuN}_2\text{P}$ (733.59 g/mol) ber. N 3.82, C 63.85, H 4.40 %, gef. N 3.66, C 63.03, H 4.32 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.2.4.7 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX186)

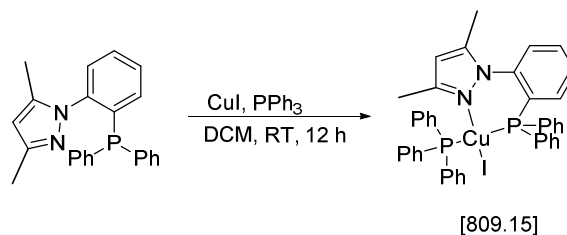
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.28 mmol, 1 Äq.), 28 mg CuCl (0.28 mmol, 1 Äq.) und 74 mg Triphenylphosphin (0.28 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.63 – 7.18 (m, 27kH), 7.08 (t, 1H), 6.90 (t, 1H), 5.68 (s, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.71 (s, 3H); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -5.36 (bs), -17.61 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 420.4 (70, $[\text{LCu}]^+$), 451.5 (100, $[\text{LCuCl}]^+$), 681.1655 (58, ber. 681.1644, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 775.7 (92, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{ClCuN}_2\text{P}_2 \cdot 1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (717.70 g/mol) ber. N 3.49, C 62.85, H 4.77 %, gef. N 3.35, C 62.34, H 4.58 %; **Xray:** vorhanden.

5.5.2.4.8 Synthese von $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX200)

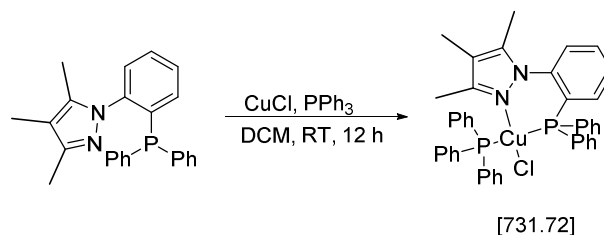
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.28 mmol, 1 Äq.), 40 mg CuBr (0.28 mmol, 1 Äq.) und 74 mg Triphenylphosphin (0.28 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.51 – 7.17 (m, 27H), 7.04 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 6.92 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 5.70 (s, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.71 (s, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 141.53 (s), 134.62 (d, J = 15.6 Hz), 133.99 (d, J = 14.4 Hz), 133.59 (s), 131.67 (s), 129.93 (s), 129.53 (s), 129.31 (s), 128.48 (s), 128.31 (d, J = 8.7 Hz), 107.66 (s), 53.41 (s), 11.85 (s); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -5.34 (bs), -19.12 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 420.1 (34, $[\text{LCu}]^+$), 451.6 (59, $[\text{LCuCl}]^+$), 681.1655 (47, ber. 681.1644, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 775.6 (100, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{BrCuN}_2\text{P}_2 \cdot 1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (762.15 g/mol) ber. N 3.31, C 59.55, H 4.52 %, gef. N 3.06, C 59.43, H 4.50 %.

5.5.2.4.9 Synthese von $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX201)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.28 mmol, 1 Äq.), 53 mg CuI (0.28 mmol, 1 Äq.) und 74 mg Triphenylphosphin (0.28 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.52 – 7.11 (m, 27H), 7.05 (s, 1H), 6.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 5.72 (s, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.75 (s, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 141.93 (s), 134.60 (d, $J = 15.4$ Hz), 134.18 (s), 133.99 (s), 133.48 (s), 131.83 (s), 129.85 (d, $J = 18.3$ Hz), 129.35 (s), 128.63 (s), 128.49 (s), 128.33 (s), 128.22 (s), 107.85 (s), 53.42 (s), 11.95 (s); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -6.66 (bs), -20.85 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 419.9 (55, $[\text{LCu}]^+$), 451.4 (73, $[\text{LCuCl}]^+$), 681.1656 (15, ber. 681.1644, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 775.6 (100, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{ICuN}_2\text{P}_2 \cdot 1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (809.15 g/mol) ber. N 3.13, C 56.42, H 4.28 %, gef. N 2.96, C 56.24, H 4.22 %.

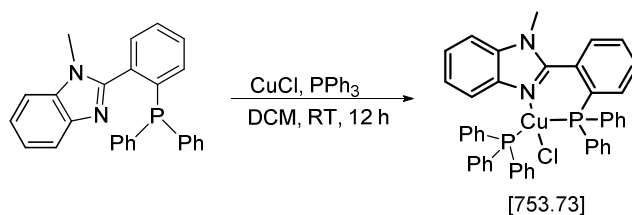
5.5.2.4.10 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{Me}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX297)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,4,5-trimethyl-1*H*-pyrazol (0.27 mmol, 1 Äq.), 27 mg CuCl (0.27 mmol, 1 Äq.) und 71 mg Triphenylphosphin (0.27 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.49 – 7.08 (m, 27H), 6.96 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 6.85 (t, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.56 (s, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 137.88 (s), 134.61 (d, $J = 16.2$ Hz), 134.19 (s), 134.04 (s), 133.85 (s), 131.48 (s), 129.81 (s), 129.36 (s), 129.20 (s), 128.35 (s), 128.24 (s), 128.07 (s), 13.18 (s), 10.46 (s), 7.86 (s); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -5.21 (bs), -17.55 (bs);

ESI⁺/HRMS (DCM/MeCN): m/z (%) = 695.1811 (27, ber. 695.1806, [LCu(PPh₃)]⁺), 803.8 (100, [L₂Cu]⁺); **CHN** C₄₃H₄₀ClCuN₂P₂ * 1 CH₂Cl₂ (731.72 g/mol) ber. N 3.43, C 63.24, H 4.94 %, gef. N 3.28, C 63.26, H 4.94 %; **Xray**: vorhanden.

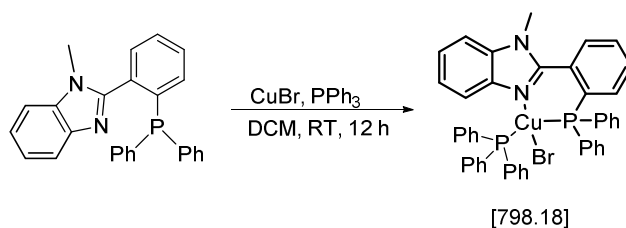
5.5.2.4.11 Synthese von [CuCl(BzimPPh₂)(PPh₃)] (NRX306)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 2-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-N-methylbenzimidazol (0.25 mmol, 1 Äq.), 25 mg CuCl (0.25 mmol, 1 Äq.) und 67 mg Triphenylphosphin (0.25 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.39 (d, 1H), 7.57 – 7.04 (m, 31H), 6.98 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 3.46 (s, 3H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 139.16 (s), 134.69 (d), 134.19 (s), 134.00 (s), 129.75 (s), 129.26 (s), 128.30 (d, J = 8.9 Hz), 123.70 (s), 122.87 (s), 65.83 (s), 15.27 (s), **Hinweis:** Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale aufgelöst werden.; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –3.20 (bs), –16.25 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 717.1633 (57, ber. 717.1644, [LCu(PPh₃)]⁺), 847.6 (100, [L₂Cu]⁺); **CHN** C₄₄H₃₆ClCuN₂P₂ * 1 CH₂Cl₂ (753.73 g/mol) ber. N 3.34, C 64.45, H 4.57 %, gef. N 3.14, C 64.33, H 4.63 %; **Xray**: vorhanden.

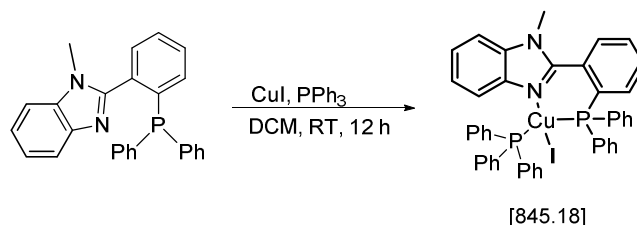
5.5.2.4.12 Synthese von [CuBr(BzimPPh₂)(PPh₃)] (NRX307)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 2-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-N-methylbenzimidazol (0.25 mmol, 1 Äq.), 37 mg CuBr (0.25 mmol, 1 Äq.) und 67 mg Triphenylphosphin (0.25 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.55 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.54 – 7.05 (m, 31H), 6.97 (t, J = 6.9 Hz, 1H), 3.40 (s, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 145.18 (s), 134.83 (s), 134.72 (s), 134.59 (s), 133.99 (d, J = 14.6 Hz), 131.83 (d, J = 7.0 Hz), 129.75 (s), 129.21 (s), 128.32 (d, J = 8.7 Hz), 65.83 (s), 15.26 (s), **Hinweis:** Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale aufgelöst werden.; **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -2.20 (bs), -14.03 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 717.1636 (34, ber. 717.1644, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 847.7 (100, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{BrCuN}_2\text{P}_2$ (798.18 g/mol) ber. N 3.51, C 66.21, H 4.55, gef. N 3.27, C 65.01, H 4.60.

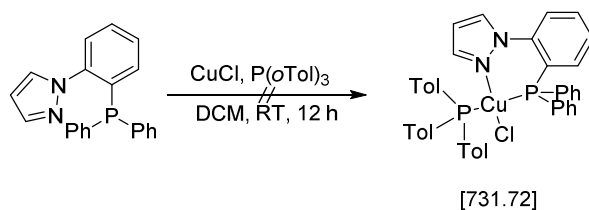
5.5.2.4.13 Synthese von $[\text{CuI}(\text{BzimPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX308)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 2-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-*N*-methylbenzimidazol (0.25 mmol, 1 Äq.), 49 mg CuI (0.25 mmol, 1 Äq.) und 67 mg Triphenylphosphin (0.25 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.45 – 6.98 (m, 31H), 6.87 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 3.31 (s, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 134.84 (s), 133.93 (d, J = 14.9 Hz), 129.22 (s), 128.30 (s), 123.33 (s), 53.40 (s), **Hinweis:** Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale aufgelöst werden.; **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -2.35 (bs), -13.16 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 717.1639 (46, ber. 717.1644, $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)]^+$), 847.7 (100, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{CuIN}_2\text{P}_2$ (845.18 g/mol) ber. N 3.31, C 62.53, H 4.29 %, gef. N 2.98, C 61.40, H 4.45 %; **Xray:** vorhanden.

5.5.2.5 Fehlgeschlagene oder nicht weiter verfolgte mononukleare Komplexe

5.5.2.5.1 Versuchte Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(o\text{Tol})_3)]$ (NRX189)

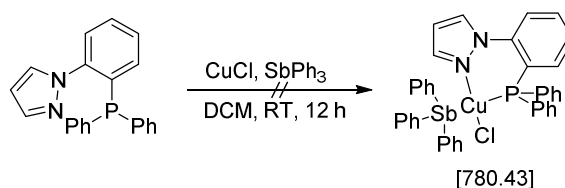
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 93 mg Tris-*ortho*-tolylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): **Hinweis:** Aufgrund der schlechten Auflösung konnte $^1\text{H-NMR}$ nicht verwendet werden; **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -7.04 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 392.1 (7, $[\text{LCu}]^+$), 424.4 (100, $[\text{LCuClH}]^+$), 720.0 (87, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$); **Xray:** vorhanden, Nebenprodukt.

5.5.2.5.2 Versuchte Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(\text{Mes})_3)]$ (NRX190)

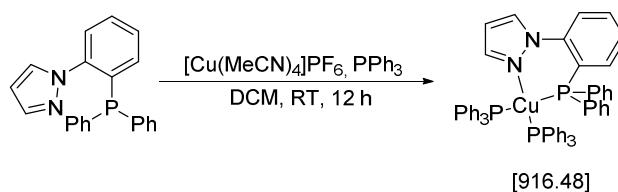
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 118 mg Trimesitylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.72 – 7.29 (m, 15H), 7.00 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.29 (d, J = 2.1 Hz, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 142.95 (s), 134.33 (d, J = 17.2 Hz), 132.38 (s), 131.78 (s), 131.46 (s), 129.53 (d, J = 9.9 Hz), 126.27 (s), 108.14 (s); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -7.15 (bs).

5.5.2.5.3 Versuchte Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{SbPh}_3)]$ (NRX192)

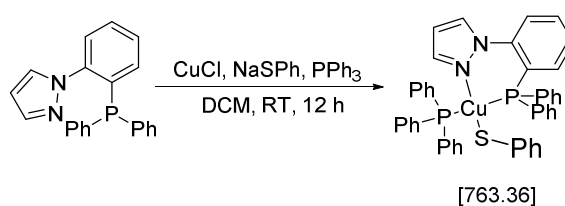
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 108 mg Triphenylstiban (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., farbloser Feststoff; **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 392.5 (23, $[\text{LCu}]^+$), 423.8 (100, $[\text{LCuCl}]^+$), 719.7 (100, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$).

5.5.2.5.4 Synthese von $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (NRX196)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 113 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.30 mmol, 1 Äq.) und 160 mg Triphenylphosphin (0.60 mmol, 2 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

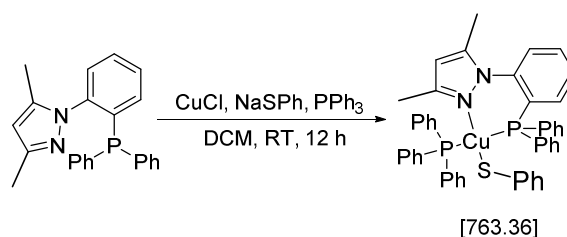
Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8.10 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.64 (dt, 1H), 7.48 – 7.27 (m, 12H), 7.17 – 6.95 (m, 16H), 6.92 – 6.74 (m, 16H), 6.41 (t, J = 2.4 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 134.23 (s), 133.79 (d, J = 12.9 Hz), 132.79 (s), 131.20 (s), 130.66 (s), 129.85 (s), 129.48 (d, J = 8.6 Hz), 129.13 (s), 108.67 (s), 66.00 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 251.7 (100, $[\text{PPh}_3]^+$), 357.5 (23, $[\text{L}]^+$), 719.2 (1, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$).

5.5.2.5.5 Versuchte Synthese von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX255)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.), 40 mg Natriumthiophenolat (0.30 mmol, 1 Äq.) und 80 mg Triphenylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., gelblicher Feststoff.

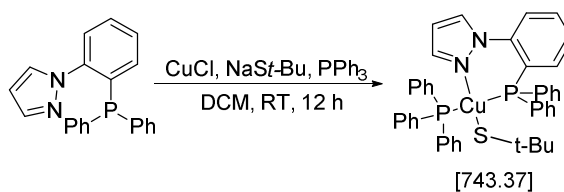
5.5.2.5.6 Versuchte Synthese von [Cu(SPh)(Me₂pzPPh₂)(PPh₃)] (NRX257)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.28 mmol, 1 Äq.), 28 mg CuCl (0.28 mmol, 1 Äq.), 37 mg Natriumthiophenolat (0.28 mmol, 1 Äq.) und 74 mg Triphenylphosphin (0.28 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., gelblicher Feststoff.

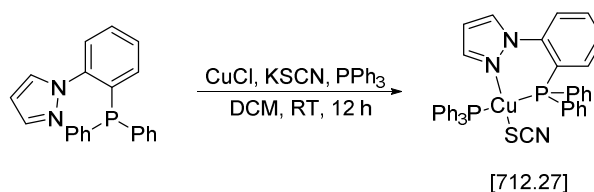
5.5.2.5.7 Synthese von [CuS*t*Bu(H₃pzPPh₂)(PPh₃)] (NRX284)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1*H*-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.), 34 mg Natriumthio-*tert*-butanolat (0.30 mmol, 1 Äq.) und 80 mg Triphenylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., gelblicher Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.78 – 7.64 (m, 1H), 7.49 – 7.16 (m, 29H), 6.95 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 1.46 (s, 10H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 134.26 (s), 133.97 (s), 133.75 (s), 129.13 (s), 128.52 (d, J = 3.5 Hz), 128.42 (d, J = 3.6 Hz), 38.17 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ (ppm) = –3.78 (bs), –13.47 (bs); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 719.1527 (100, ber. 719.1555 [L₂Cu]⁺).

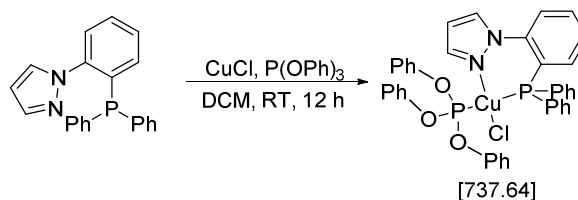
5.5.2.5.8 Synthese von $[\text{CuSCN}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (NRX285)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 100 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg KSCN (0.30 mmol, 1 Äq.) und 80 mg Triphenylphosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3) δ (ppm) = 8.01 (s, 1H), 7.51 – 7.13 (m, 29H), 6.76 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 6.16 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 134.37 (s), 133.76 (d, J = 15.5 Hz), 132.69 (s), 130.07 (s), 129.43 (s), 128.46 (d, J = 9.1 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -1.74 (bs), -13.02 (bs); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 262.1116 (20, ber. 262.0911, $[\text{PPh}_3]$), 303.1573 (90), 426.0285 (20, ber. 426.0114, $[\text{LCuCl}]^+$), 535.1992 (85), 617.2211 (100), 719.1645 (95, ber. 719.1555, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$).

5.5.2.5.9 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)(\text{P}(\text{OPh})_3)]$ (NRX302)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 4**. Es wurden 100 mg 1-[2-(Diphenylphosphino)phenyl]-1H-pyrazol (0.30 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) und 94 mg Triphenylphosphit (0.30 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

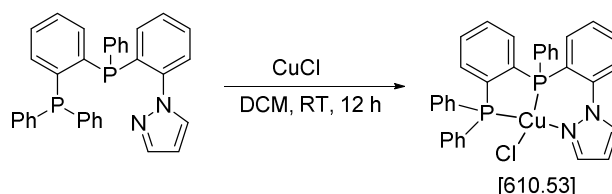
Ausbeute: n.b., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.76 (s, 1H), 7.70 – 7.20 (m, 14H), 6.95 (s, 1H), 6.21 (s, 1H); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 328.1181 (2, ber. 328.1129, $[\text{L}]^+$), 719.1522 (78, ber. 719.1555, $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$).

5.5.2.6 Mononukleare Komplexe mit tridentaten Liganden und Cu(I)-Halogeniden

5.5.2.6.1 AAV 5

Stöchiometrische Mengen des Liganden und des Kupferhalogenids wurden in absolutiertem DCM, bei RT zur Reaktion gebracht. Dabei wurde zunächst, das Kupferhalogenid in DCM vorgelegt und der Ligand zugegeben. Sobald das Kupferhalogenid komplett gelöst war und die Lösung eine gelbliche Farbe angenommen hatte, wurde die Reaktionslösung 1-12 h gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether im Ultraschallbad mazeriert und die Waschlösung durch Dekantieren entfernt. Dieser Vorgang wurde zwei weitere Male durchgeführt. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt erhalten.

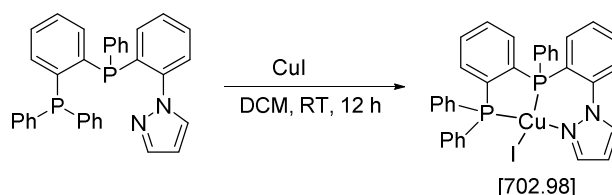
5.5.2.6.2 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (NRX399)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 5**. Es wurden 70 mg $\text{H}_3\text{pzdppbz}$ (0.13 mmol, 1 Äq.), 13 mg CuCl (0.13 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.36 (s, 1H), 7.69 – 7.47 (m, $J = 27.1$ Hz, 4H), 7.46 – 7.28 (m, $J = 14.2$ Hz, 11H), 7.21 – 6.76 (m, 11H), 6.43 (s, 1H); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -15.86 (bd, $J = 237.5$ Hz), -32.20 (bd, $J = 245.8$ Hz); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 575.0867 (100, ber. 575.0862, $[\text{LCu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{ClCuN}_2\text{P}_2$ (610.53 g/mol) ber. N 4.58, C 64.82, H 4.29 %, gef. N 4.35, C 64.15, H 4.28 %; **Xray**: vorhanden.

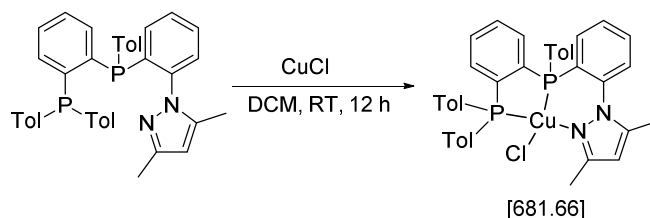
5.5.2.6.3 Synthese von $[\text{CuI}(\text{H}_3\text{pzdppbz})]$ (NRX400)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV5**. Es wurden 70 mg $\text{H}_3\text{pzdppbz}$ (0.13 mmol, 1 Äq.), 25 mg CuI (0.13 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.50 (s, 1H), 7.63 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.60 – 7.49 (m, 2H), 7.47 – 7.29 (m, $J = 13.3, 10.8, 6.4$ Hz, 10H), 7.29 – 7.17 (m, 3H), 7.17 – 7.04 (m, 2H), 7.04 – 6.87 (m, 7H), 6.45 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 136.79 (s), 133.74 (dd, $J = 27.5, 15.3$ Hz), 131.69 (s), 131.08 (s), 129.96 (s), 129.63 (s), 128.90 (d, $J = 8.9$ Hz), 128.24 (dd, $J = 25.0, 9.3$ Hz), 107.66 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -13.50 (bs), -32.28 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 701.9928 (100, ber. 701.9912, $[\text{LCuI}]^+$); **CHN** $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{CuIN}_2\text{P}_2$ (702.98 g/mol) ber. N 3.99, C 56.38, H 3.73 %, gef. N 4.02, C 56.09, H 3.70 %; **Xray:** vorhanden.

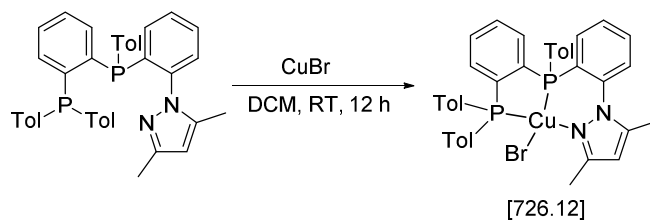
5.5.2.6.4 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{pzdtpbz})]$ (MW008)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 5**. Es wurden 100 mg $\text{Me}_2\text{pzdtpbz}$ (0.18 mmol, 1 Äq.), 18 mg CuCl (0.18 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., leicht gelber Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.47 (m, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.40 (m, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.23 – 7.06 (m, 6H), 7.02 (m, $J = 27.4$ Hz, 6H), 6.68 (m, 2H), 6.50 (m, 2H), 5.98 (s, 2H), 2.58 (m, $J = 14.4$ Hz, 12H), 1.93 (s, 3H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -21.16 (bs), -32.28 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 645.1639 (100, ber. 645.1644, $[\text{LCuI}]^+$); **CHN** $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CuClN}_2\text{P}_2$ (681.66 g/mol) ber. N 4.11, C 66.96, H 5.32 %, gef. N 3.93, C 64.99, H 5.29 %; **Xray:** vorhanden.

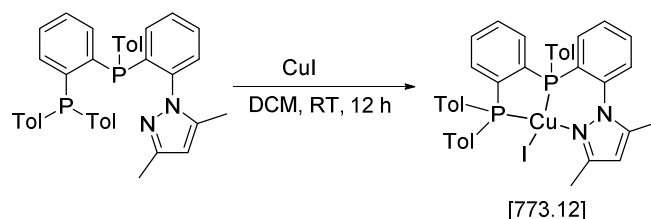
5.5.2.6.5 Synthese von $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzdtpbz})]$ (MW012)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 5**. Es wurden 100 mg $\text{Me}_2\text{pzdtpbz}$ (0.18 mmol, 1 Äq.), 26 mg CuBr (0.18 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., leicht gelber Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.48 (dt, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H), 7.40 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.37 – 7.32 (m, 1H), 7.30 – 7.20 (m, 3H), 7.20 – 7.07 (m, 4H), 7.06 – 6.93 (m, 5H), 6.67 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 6.50 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 5.97 (s, 1H), 2.62 – 2.54 (m, 12H), 1.93 (s, 3H); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 645.1641 (100, ber. 645.1644, $[\text{LCu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CuBrN}_2\text{P}_2$ (726.12 g/mol) ber. N 3.86, C 62.86, H 5.00 %, gef. N 3.92, C 62.82, H 5.14 %; **Xray:** vorhanden.

5.5.2.6.6 Synthese von $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{pzdtpbz})]$ (MW009)

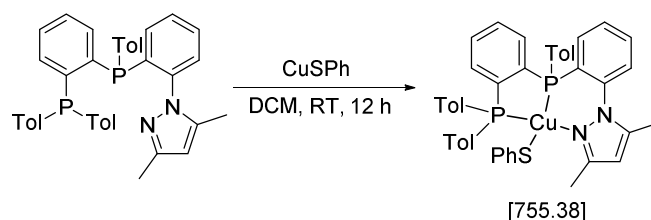


Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 5**. Es wurden 100 mg $\text{Me}_2\text{pzdtpbz}$ (0.18 mmol, 1 Äq.), 34 mg CuI (0.18 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., leicht gelber Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.51 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 7.45 – 7.37 (m, 5H), 7.33 – 7.11 (m, $J = 32.0, 21.4$ Hz, 18H), 7.10 – 6.94 (m, 12H), 6.79 – 6.64 (m, $J = 30.8$ Hz, 4H), 6.60 – 6.46 (m, 4H), 5.97 (s, 3H), 2.72 – 2.41 (m, $J = 52.7$ Hz, 27H), 1.98 (s, 7H); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 645.1640 (100, ber. 645.1644, $[\text{LCu}]^+$); **CHN** $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CuIN}_2\text{P}_2$ (773.12 g/mol) ber. N 3.62, C 59.04, H 4.69 %, gef. N 3.51, C 57.74, H 4.73 %; **Xray:** vorhanden.

5.5.2.7 Mononukleare Komplexe mit tridentaten Liganden und weiteren M(I)-Vorläufern

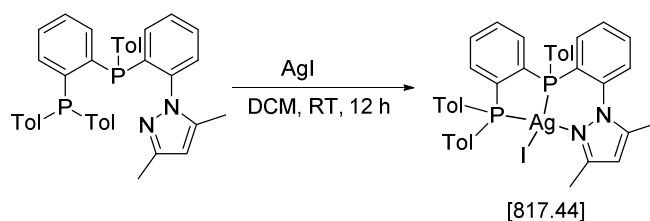
5.5.2.7.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{Me}_2\text{pzdtpbz})]$ (MW013)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 5**. Es wurden 100 mg Me₂pzdtpbz (0.18 mmol, 1 Äq.), 30 mg CuSPh (0.18 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.55 – 7.34 (m, 3H), 7.28 – 7.06 (m, 9H), 7.05 – 6.91 (m, 6H), 6.75 (s, 4H), 6.56 – 6.42 (m, J = 13.4, 7.2 Hz, 3H), 6.09 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 2.56 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.97 (s, 3H); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = -16.36 (d, J = 212.8 Hz), -30.21 (d, J = 172.5 Hz); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 645.1638 (100, ber. 645.1644, [LCu]⁺); **CHN** C₄₄H₄₁CuN₂P₂S (755.38 g/mol) ber. N 3.71, C 69.96, H 5.47, gef. N 3.67, C 68.64, H 5.18; **Xray:** vorhanden.

5.5.2.7.2 Synthese von [AgI(Me₂pzdtpbz)] (MW011)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 5**. Es wurden 100 mg Me₂pzdtpbz (0.18 mmol, 1 Äq.), 40 mg AgI (0.18 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 689.1396 (100, ber. 689.1399, [LAg]⁺); **CHN** C₃₈H₃₆AgIN₂P₂ (817.44 g/mol) ber. N 3.43, C 55.84, H 4.44 %, gef. N 3.35, C 55.46, H 4.50 %; **Xray:** vorhanden.

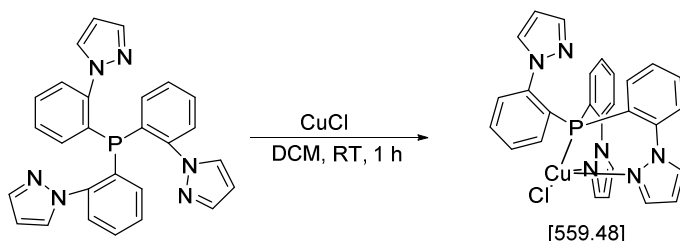
5.5.2.8 Übergangsmetallkomplexe mit tetradentaten Tripod-Liganden

5.5.2.8.1 AAV6

Stöchiometrische Mengen des Liganden und des Metallsalzes wurden in absolutiertem DCM, THF oder Acetonitril bei RT zur Reaktion gebracht. Dabei wurde zunächst, das Metallsalz im Lösungsmittel vorgelegt und der Ligand zugegeben. Sobald das Metallsalz komplett gelöst war, wurde die Reaktionslösung 1-16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether im Ultraschallbad mazeriert und die Waschlösung durch

Dekantieren entfernt. Dieser Vorgang wurde zwei weitere Male durchgeführt. Nach Trocknen im Feinvakuum konnte das Produkt als Feststoff erhalten werden.

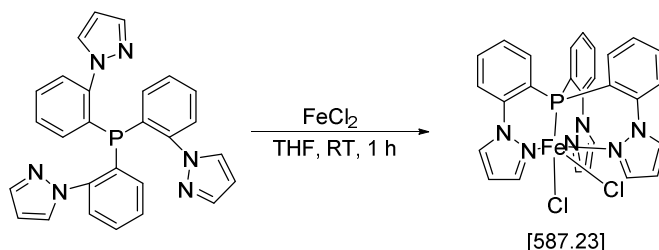
5.5.2.8.2 Synthese von [CuCl(H₃tpzP)] (NRX060)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 143 mg Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (0.30 mmol, 1 Äq.) und 30 mg CuCl (0.30 mmol, 1 Äq.) in 5 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.73 (dd, J = 11.1, 2.0 Hz, 2H), 7.55 – 7.45 (m, 1H), 7.35 (ddd, J = 7.9, 4.6, 1.1 Hz, 1H), 7.25 (dd, J = 10.9, 4.3 Hz, 1H), 7.07 (td, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.31 (t, J = 2.2 Hz, 1H); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 317.4 (39, [R₂P]⁺), 523.0860 (100, ber. 523.0856, [LCu]⁺); **Xray**: vorhanden.

5.5.2.8.3 Synthese von [FeCl₂(H₃tpzP)] (NRVPS37)

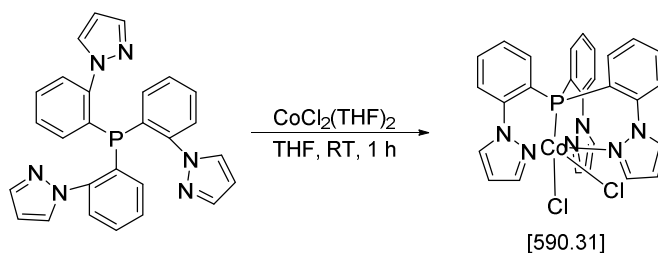


Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 100 mg Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (0.22 mmol, 1 Äq.) und 27 mg FeCl₂ (0.22 mmol, 1 Äq.) in 5 mL THF (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: 96 mg (74 %), gelblich Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.11 (bs, 1H), 7.85-7.09 (m, 17H), 6.47 (bs, 3H; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = -29.41 (bs); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 551.0593 (100, ber. 551.0598, [LFeCl]⁺); **CHN** C₂₇H₂₁N₆FeCl₂P (587.23 g/mol) ber. N 14.31, C 55.23, H 3.60 %, gef. N 15.53, C 60.70, H 3.89 %; **IR** Film, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3105 (w), 3060 (w), 2962 (w), 1587 (m), 1568 (w), 1514 (m), 1484 (m), 1470

(m), 1439 (m), 1413 (m), 1391 (m), 1324 (m), 1296 (m), 1259 (m), 1193 (m), 1158 (m), 1114 (m), 1072 (m), 1038 (m), 1019 (m), 937 (s), 915 (m), 866 (m), 801 (m), 761 (s), 741 (s), 715 (m), 653 (m), 617 (m), 548 (m), 498 (m), 423 (w).

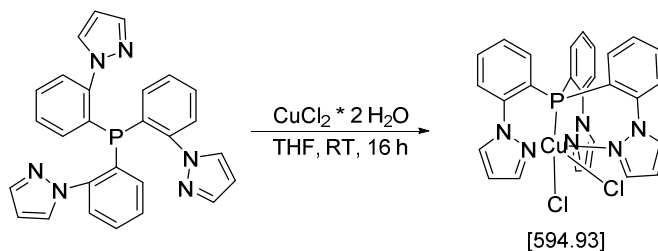
5.5.2.8.4 Synthese von $[\text{CoCl}_2(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (NRVPS38)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 100 mg Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (0.22 mmol, 1 Äq.) und 60 mg $\text{CoCl}_2(\text{THF})_2$ (0.22 mmol, 1 Äq.) in 5 mL THF (abs.) eingesetzt.

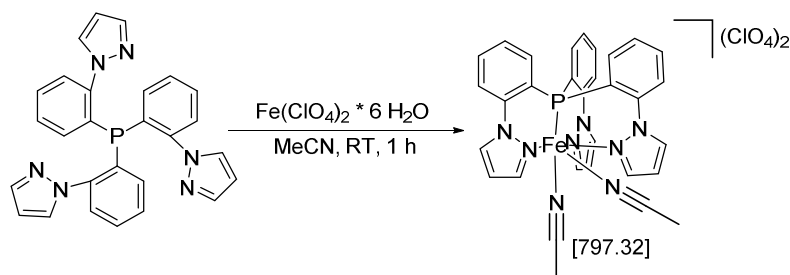
Ausbeute: 84 mg (65 %), grüner Feststoff; **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 554.3 (50, $[\text{L}+\text{H}]^+$) 612.0160 (100, ber. 612.0167, $[\text{LCoCl}_2+\text{Na}]^+$); **CHN** $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{CoCl}_2\text{P}$ (590.31 g/mol) ber. N 14.24, C 54.49, H 3.59 %, gef. N 14.90, C 49.99, H 4.18 %.

5.5.2.8.5 Synthese von $[\text{CuCl}_2(\text{H}_3\text{tpzP})]$ (NRVPS02)



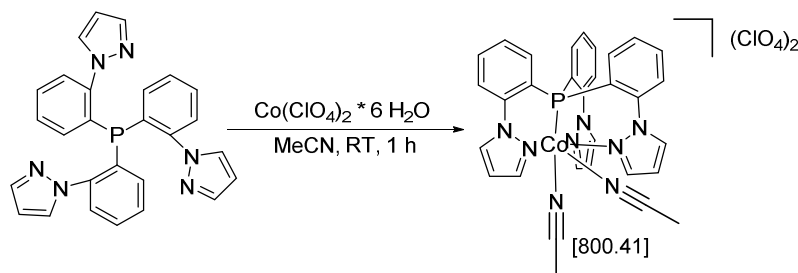
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 50 mg Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (0.11 mmol, 1 Äq.) und 22 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.11 mmol, 1 Äq.) in 3 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., grüner Feststoff; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -28.96 ppm; **LIFDI⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 558.05476 (100, ber. 558.05498, $[\text{LCuCl}]^+$).

5.5.2.8.6 Synthese von $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (NRVPS06)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 100 mg Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (0.22 mmol, 1 Äq.) und 80 mg $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.22 mmol, 1 Äq.) in 5 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: 110 mg (65 %), roter Feststoff; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 8.27 (s, br, 3H), 8.14 (s, br, 3H), 8.07 (d, br, 3H), 7.71 (t, br, 3H), 7.56 (t, 6H), 6.45 (s, br, 3H); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = -27.12 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 517.0992 (ber. 517.0988, $[\text{LFe}+\text{H}]^+$); **CHN** $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_8\text{FeCl}_2\text{O}_8\text{P}$ (797.32 g/mol) ber. N 14.05, C 46.70, H 3.41 %, gef. N 14.79, C 47.05, H 3.55 %; **IR** Film, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3136 (w), 3066 (w), 2997 (w), 2935 (w), 2322 (w), 2293 (w), 2249 (w), 1591 (w), 1575 (w), 1525 (w), 1491 (m), 1481 (m), 1433 (m), 1406 (m), 1323 (m), 1301 (w), 1294 (w), 1215 (w), 1170 (w), 1136 (m), 1080 (s), 1020 (m), 954 (m), 902 (m), 775 (m), 754 (s), 725 (m), 663 (w), 642 (s), 565 (m), 545 (m), 532 (s), 478 (m), 466 (w), 455 (w), 445 (w); **Xray**: vorhanden.

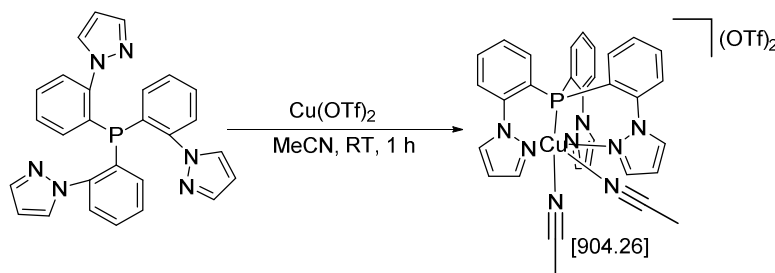
5.5.2.8.7 Synthese von $[\text{Co}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (NRVPS07)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 100 mg Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (0.22 mmol, 1 Äq.) und 81 mg $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.22 mmol, 1 Äq.) in 5 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: 125 mg (75 %), rot-brauner Feststoff; **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = -36.62 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 519.0896 (ber. 519.0892, $[\text{LCo}+\text{H}]^+$); **CHN**

$C_{31}H_{27}N_8CoCl_2O_8P$ (800.41 g/mol) ber. N 14.00, C 46.52, H 3.40 %, gef. N 12.75, C 43.14, H 3.52 %; **IR** Film, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427 (w), 3125 (w), 2359 (w), 2314 (w), 2289 (w), 1591 (w), 1575 (w), 1519 (w), 1487 (m), 1433 (m), 1398 (m), 1325 (m), 1304 (w), 1202 (m), 1088 (s), 1026 (s), 957 (m), 937 (m), 912 (m), 760 (s), 727 (m), 690 (m), 621 (s), 541 (m), 528 (s), 509 (s), 468 (m), 443 (m), 418 (w), 405 (w); **Xray**: vorhanden.

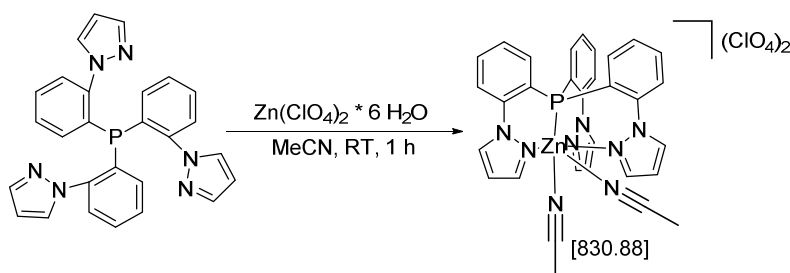
5.5.2.8.8 Synthese von $[Cu(H_3tpzP)(MeCN)_2](OTf)_2$ (NRVPS07)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 100 mg Tri(2-1*H*-pyrazolylphenyl)phosphin (0.22 mmol, 1 Äq.) und 80 mg $Cu(OTf)_2$ (0.22 mmol, 1 Äq.) in 5 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: 70 mg (37 %), grüner Feststoff; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = -32.96 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 523.0857 (ber. 523.0856, [LCu+H]⁺); **CHN** $C_{33}H_{27}N_8CuF_6O_8PS_2$ (904.26 g/mol) ber. N 12.39, C 43.83, H 3.01 %, gef. N 13.21, C 39.56, H 2.88 %; **IR** Film, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3120 (w), 2360 (w), 2333 (w), 1589 (w), 1571 (w), 1518 (m), 1481 (m), 1442 (m), 1427 (m), 1402 (m), 1277 (s), 1236 (s), 1223 (s), 1159 (s), 1078 (m), 1026 (s), 972 (m), 953 (m), 758 (s), 737 (m), 725 (m), 676 (m), 634 (s), 599 (m), 570 (m), 557 (m), 545 (s), 514 (s), 495 (s), 471 (m), 420 (m).

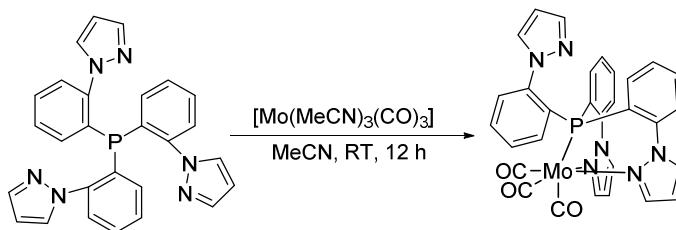
5.5.2.8.9 Synthese von $[Zn(H_3tpzP)(MeCN)_2](ClO_4)_2$ (NRVPS10)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 100 mg Tri(2-1*H*-pyrazolyphenyl)phosphin (0.22 mmol, 1 Äq.) und 81 mg Zn(ClO₄)₂ * 6 H₂O (0.22 mmol, 1 Äq.) in 5 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: 120 mg (66 %), farblos Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 6.46 (t, 3H), 7.19 (dt, 3H), 7.37 (t, 3H), 7.49-7.53 (m, 3H), 7.64 (dt, 3H), 7.82 (d, 3H), 7.95 (d, 3H); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = -27.63 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 525.4 (ber. 525.0941, [LZn+H]⁺); **CHN** C₃₃H₂₇N₈ZnCl₂O₈P (830.88 g/mol) ber. N 13.49, C 47.70, H 3.28 %, gef. N 11.06, C 42.51, H 3.44 %; **IR** Film, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3130 (w), 2324 (w), 2281 (w), 1637 (br, w), 1587 (w), 1571 (w), 1520 (m), 1481 (m), 1427 (m), 1396 (m), 1323 (m), 1261 (w), 1200 (w), 1168 (w), 1089 (s), 955 (m), 912 (m), 763 (s), 723 (m), 648 (m), 622 (s), 615 (s), 528 (m), 514 (m), 464 (m), 435 (m), 426 (m), 409 (w); **Xray**: vorhanden.

5.5.2.8.10 Synthese von [Mo(CO)₃(H₃tpzP)] (NRVPS12)

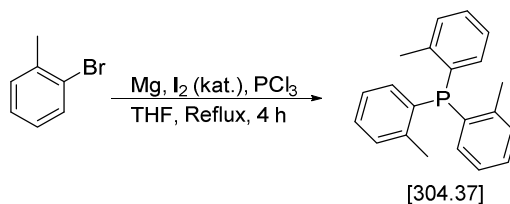


Die Synthese erfolgte anhand von **AAV6**. Es wurden 100 mg Tri(2-1*H*-pyrazolyphenyl)phosphin (0.22 mmol, 1 Äq.) und 67 mg Mo(MeCN)₃(CO)₃ (0.22 mmol, 1 Äq.) in 5 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: 102 mg (71 %), gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 8.39 (dd, 1H), 7.76-7.64 (m, 5H), 7.41-7.10 (m, 9H), 7.01 (s, 1H), 6.78 (br, 2H), 6.24 (br, 2H), 5.83 (s, 1H); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = -23.94 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 665.0363 (ber. 665.0366, [M+Na]⁺); **CHN** C₃₀H₂₁N₆MoO₃P (640.47 g/mol) ber. N 13.12, C 56.26, H 3.31 %, gef. N 12.80, C 55.37, H 3.48 %; **IR** Film, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3136 (w), 3117 (w), 1913 (s), 1799 (s), 1763 (s), 1583 (w), 1568 (w), 1517 (m), 1479 (m), 1439 (m), 1423 (m), 1393 (m), 1317 (m), 1265 (w), 1198 (m), 1167 (m), 1123 (m), 1078 (m), 1059 (m), 1020 (m), 953 (m), 937 (m), 914 (w), 874 (m), 756 (s), 744 (s), 646 (m), 615 (m), 554 (m), 534 (s), 525 (s), 513 (s), 476 (m), 457 (m), 437 (m), 430 (m), 403 (m); **Xray**: vorhanden.

5.5.3 Kapitel II: Synthese der Liganden

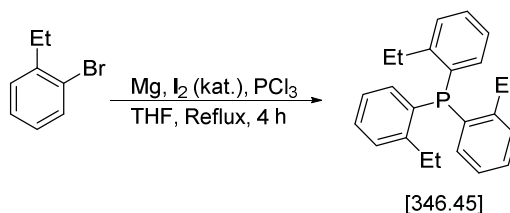
5.5.3.1 Synthese von Tri(*ortho*-tolyl)phosphin ($P(oTol)_3$, NRX097)



Die Synthese von Tri(*ortho*-tolyl)phosphin erfolgte über eine modifizierte Literaturvorschrift.²⁵ Es wurden 4.4 g Magnesium-Späne (181 mmol, 1.2 Äq.) in 50 mL THF (abs.) suspendiert und katalytische Mengen I_2 zugegeben. Zu dieser Suspension wurden langsam, mittels Tropftrichter 18.2 mL 2-Bromtoluol (150 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Nach Zugabe der ersten paar Tropfen, wurde die Reaktionslösung mit der Heatgun auf Reflux gebracht, wobei sie sich entfärbte. Durch weiteres Zutropfen wurde die exotherme Reaktion auf Reflux-Temperatur gehalten. Nach kompletter Zugabe des 2-Bromtoluos wurde für weitere 2 h unter Reflux erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden langsam 4.4 mL Phosphortrichlorid (50 mmol, 0.33 Äq.) zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung von dunkelbraun nach farblos, bis leicht gelblich verfärbt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei RT gerührt und dann mit Wasser gequenchet. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et_2O extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in EtOH umkristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 13.24 g (87 %), farbloser Feststoff; 1H -NMR (300 MHz, 300 K, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.29 – 7.19 (m, 6H), 7.06 (dt, 3H), 6.73 (ddd, 3H), 2.39 (s, 9H); ^{31}P -NMR (101 MHz, 300 K, $CDCl_3$): δ (ppm) = –28.76 (s).

5.5.3.2 Synthese von Tri(*ortho*-ethylphenyl)phosphin ($P(EtPh)_3$, NRX359)

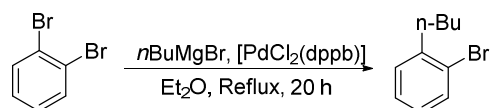


Die Synthese erfolgte angelehnt an eine literaturbekannte Vorschrift.²⁶ Es wurden 1.35 g Magnesium-Späne (55 mmol, 1.02 Äq.) in 50 mL THF (abs.) suspendiert und katalytische Mengen I_2 zugegeben. Zu dieser Suspension wurden langsam, mittels Tropftrichter 10 g 2-Brom-

ethylbenzol (54 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Nach Zugabe der ersten paar Tropfen, wurde die Reaktionslösung mit der Heatgun auf Reflux gebracht, wobei sie sich entfärbte. Durch weiteres Zutropfen wurde die exotherme Reaktion auf Reflux-Temperatur gehalten. Nach kompletter Zugabe des 2-Brom-ethylbenzols wurde für weitere 2 h unter Reflux erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden langsam 1.57 mL Phosphortrichlorid (18 mmol, 0.33 Äq.) zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung von dunkelbraun nach leicht gelblich verfärbt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei RT gerührt und dann mit Wasser gequencht. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in EtOH umkristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3.80 g (61 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31 – 7.18 (m, 2H), 7.11 – 7.02 (m, 1H), 6.75 (dd, J = 7.3, 4.2 Hz, 1H), 2.81 (q, 2H), 1.15 (t, J = 7.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 148.88 (s), 148.54 (s), 135.11 (d, J = 11.7 Hz), 134.07 (s), 129.00 (s), 128.33 (d, J = 5.0 Hz), 126.13 (s), 27.78 (s), 27.48 (s), 15.25 (d, J = 2.9 Hz); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –33.82 (s). **APCI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 347.1922 (ber. 347.1923, [M+H]⁺).

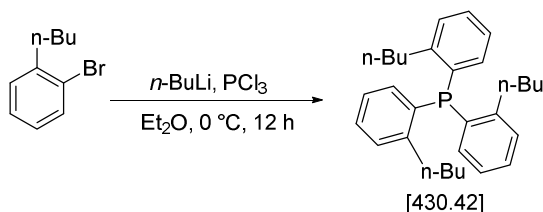
5.5.3.3 Synthese von 1-Brom-2-*n*-butylbenzol (NRX380)



Die Synthese von 1-Brom-2-*n*-butylbenzol wurde nach einer modifizierten Literatursynthese hergestellt.²⁷ Zu einer Lösung von 6.0 mL 1,2-Dibrombenzol (50 mmol, 1 Äq.) und 1 mol% (dppb)PdCl₂ als Katalysator, in 20 mL Et₂O wurden, bei RT langsam 80 mL einer *n*BuMgBr-Lösung (0.739 M in Et₂O, 60 mmol, 1.2 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 20 h auf Reflux erhitzt, wobei sie sich langsam braun verfärbt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel 60M/Pentan). Das Produkt wird als orange-braunes Öl erhalten und zeigt noch minimale Spuren von 1,2-Di-*n*-butylbenzol.

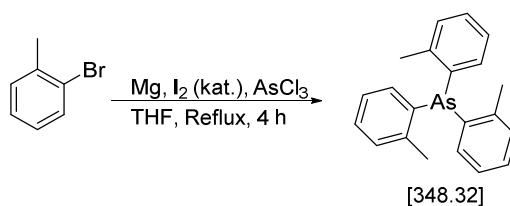
Ausbeute: 6.36 g (60 %), orange-braunes Öl; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.51 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.30 – 7.16 (m, 3H), 7.11 – 6.96 (m, 1H), 2.72 (t, 2H), 1.58 (sext, 3H), 1.40 (sext, J = 14.5, 7.2 Hz, 3H), 0.95 (t, J = 7.3 Hz, 4H).

5.5.3.4 Synthese von Tri(*ortho*-*n*-butylphenyl)phosphin (P(*n*BuPh)₃, NRX389)



Zu einer Lösung von 2.4 mL 2-Brom-*n*-butylbenzol (15.3 mmol, 3.5 Äq.) in 30 mL Et₂O (abs.) wurden, bei 0 °C langsam 6.2 mL einer *n*BuLi-Lösung (2.75 M in Hexan, 17.1 mmol, 3.8 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt, bevor 0.38 mL Phosphortrichlorid (4.4 mmol, 1 Äq.) langsam bei 0 °C zugetropft wurden. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei RT gerührt, dann mit Wasser gequencht und die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene gelbe Öl in DCM aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel 60M/DCM). Das Produkt konnte nach Umkristallisieren aus einem EtOH/Pentan-Gemisch (2:8) als wachsiger, farbloser Feststoff erhalten werden.

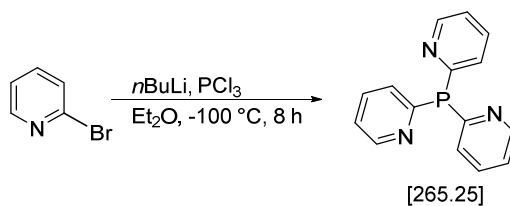
Ausbeute: 1.44 g (76 %), farbloser, wachsiger Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.25 – 7.09 (m, 2H), 6.97 (dt, J = 7.2, 1.7 Hz, 1H), 6.68 (m, 1H), 2.69 (m, 2H), 1.48 (dt, J = 15.4, 7.4 Hz, 2H), 1.23 (dq, J = 14.8, 7.4 Hz, 2H), 0.76 (t, J = 7.3 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 147.58 (s), 147.24 (s), 135.32 (d, J = 12.3 Hz), 134.11 (s), 129.04 (d, J = 5.1 Hz), 128.60 (s), 125.92 (s), 34.44 (d, J = 20.7 Hz), 33.42 (d, J = 3.2 Hz), 22.66 (s), 13.89 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –34.78 (s); **APCI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 431.2861 (100, ber. 431.2862, [L+H]⁺); **CHN** C₃₀H₃₉P (430.42 g/mol) ber. C 83.68, H 9.13 %, gef. C 82.99, H 9.07 %.

5.5.3.5 Synthese von Tri(*ortho*-tolyl)arsin (As(*o*Tol)₃, NRX347)

Die Synthese erfolgte angelehnt an eine literaturbekannte Vorschrift.²⁸ Die Synthese von Tri(*ortho*-tolyl)phosphin erfolgte analog zu Tri(*ortho*-tolyl)phosphin. Es wurden 4.3 g Magnesium-Späne (178 mmol, 1.02 Äq.) in 50 mL THF (abs.) suspendiert und katalytische Mengen I₂ zugegeben. Zu dieser Suspension wurden langsam, mittels Tropftrichter 21 mL 2-Bromtoluol (175 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Nach Zugabe der ersten paar Tropfen, wurde die Reaktionslösung mit der Heatgun auf Reflux gebracht, wobei sie sich entfärbte. Durch weiteres Zutropfen wurde die exotherme Reaktion auf Reflux-Temperatur gehalten. Nach kompletter Zugabe des 2-Bromtoluos wurde für weitere 2 h unter Reflux erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden langsam 4.8 mL Arsentrichlorid (57 mmol, 0.3 Äq.) zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung von dunkelbraun nach farblos, bis leicht gelblich verfärbt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei RT gerührt und dann mit Wasser gequenchet. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in EtOH umkristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 17.86 g (90 %), farbloser Feststoff; ¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31 – 7.18 (m, 1H), 7.09 – 6.98 (m, 1H), 6.78 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 2.41 (s, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 142.58 (s), 137.48 (s), 133.32 (s), 129.92 (s), 128.63 (s), 126.34 (s), 22.02 (s); **APCI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): *m/z* (%) = 349.0933 (100, ber. 349.0932, [L+H]⁺).

5.5.3.6 Synthese von Tri(2-pyridyl)phosphin (tpyp, NRX069)

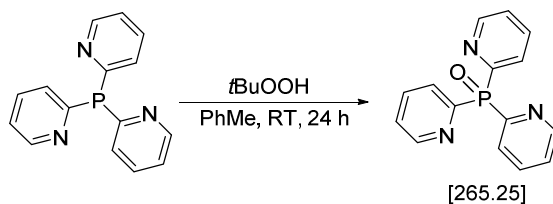


Die Synthese von Tris(2-pyridyl)phosphin erfolgte anhand einer modifizierten Literaturvorschrift.²⁹ Es wurden 5.4 mL 2-Brompyridin (55 mmol, 1.00 Äq.), 22.5 mL *n*BuLi-Lösung (2.50 M in Hexan,

56.3 mmol, 1.02 Äq.) und 1.6 mL Phosphortrichlorid (18.3 mmol, 0.3 Äq.) in 100 mL Et₂O (abs.) eingesetzt. Das Produkt konnte als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3.54 g (73 %), farbloser Feststoff.

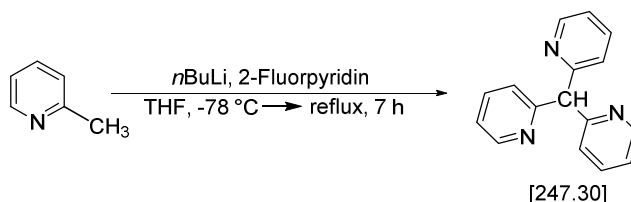
5.5.3.7 Synthese von Tri(2-pyridyl)phosphinoxid (tpyo, NRX069A)



Die Synthese von Tris(2-pyridyl)phosphinoxid erfolgte anhand der Vorschrift von GNEUSS.³⁰ Es wurden 3.5 g Tris(2-pyridyl)phosphin (13 mmol, 1 Äq.) und 15 mL *t*BuOOH-Lösung (80% in *t*Bu₂O₂, exc.) in 50 mL Toluol eingesetzt. Das Produkt konnte als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.75 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H), 8.17 (dd, *J* = 7.1, 6.2 Hz, 1H), 7.77 (tdd, *J* = 7.7, 4.2, 1.6 Hz, 1H), 7.40 – 7.27 (m, 1H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 155.78 (s), 154.02 (s), 150.53 (d, *J* = 19.3 Hz), 136.03 (d, *J* = 9.5 Hz), 129.06 (s), 128.78 (s), 125.63 (d, *J* = 3.3 Hz); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 14.80 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): *m/z* (%) = 282.0791 (100, ber. 282.0791, [L+H]⁺).

5.5.3.8 Synthese von Tri(2-pyridyl)methan (tpym, NRX350)

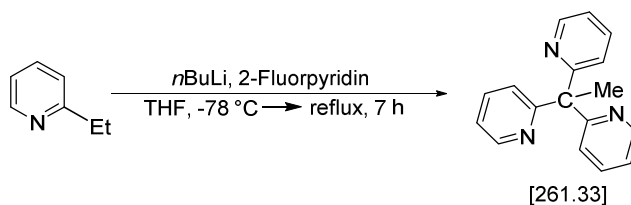


Die Synthese erfolgte angelehnt an eine literaturbekannte Vorschrift.^{30,32,33} Zu einer Lösung von 15 mL Picolin (156 mmol, 1 Äq.) in 200 mL THF (abs.) wurden, bei -78 °C 62 mL einer *n*BuLi-Lösung (2.75 M in Hexan, 170 mmol, 1.08 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 45 min bei -78 °C gerührt, dann wurden 12.5 mL 2-Fluorpyridin (160 mmol, 1.02 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT auftauen gelassen und dann auf Reflux erhitzt. Nach 25 min Refluxieren, wurde die Reaktionslösung wieder auf -78 °C gebracht und es wurden weitere

62 mL *n*BuLi-Lösung (2.75 M in Hexan, 170 mmol, 1.08 Äq.) langsam zugetropft. Es wurde wiederum 45 min bei -78 °C gerührt, bevor weitere 12.5 mL 2-Fluorpyridin (160 mmol, 1.02 Äq.) langsam zugetropft wurden. Die Reaktionslösung wurde wieder auf Reflux erhitzt und nach 1 h für 12 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser gequencht und mit HCl (konz.) auf <pH 3 gebracht. Nun wurde die organische Phase mit Pentan extrahiert, um Nebenprodukte abzutrennen und die wässrige Phase wieder auf pH 8 gebracht. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Produktphasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde destillativ aufgereinigt (5*10⁻² mbar, 160 °C). Das Produkt konnte als hellbrauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 24.3 g (63 %), hellbrauner Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.58 (ddd, J = 4.8, 1.7, 0.8 Hz, 3H), 7.61 (td, J = 7.7, 1.9 Hz, 3H), 7.36 – 7.24 (m, 3H), 7.13 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 3H), 5.99 (s, 1H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 161.22 (s), 149.57 (s), 136.59 (s), 124.24 (s), 121.80 (s), 64.23 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 248.1183 (100, ber. 248.1182, [L+H]⁺).

5.5.3.9 Synthese von Tri(2-pyridyl)ethan (tpyet, NRX406)

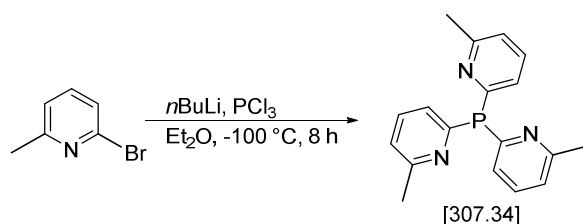


Die Reaktion wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.³¹ Zu einer Lösung von 10 mL 2-Ethylpyridin (87 mmol, 1 Äq.) in 250 mL THF (abs.) wurden, bei -78 °C 30 mL einer *n*BuLi-Lösung (2.98 M in Hexan, 89 mmol, 1.02 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei -78 °C gerührt, dann wurden 15.1 mL 2-Fluorpyridin (175 mmol, 2.01 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT auftauen gelassen und dann für 12 h auf Reflux erhitzt. Die Reaktion wurde mit Wasser gequencht. Das THF wurde aus dem Gemisch im Vakuum entfernt und das resultierende Gemisch mit DCM extrahiert. Das Extrakt wurde über MgSO₄ getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt konnte als beiger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 16.1 g (71 %), beiger Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (ddd, J = 4.8, 1.7, 0.8 Hz, 1H), 7.57 (td, J = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 7.18 – 7.01 (m, 2H), 2.34 (s, 1H);

^{13}C -NMR (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 166.02 (s), 148.93 (s), 136.07 (s), 123.60 (s), 121.32 (s), 60.25 (s), 27.44 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 262.1339 (100, ber. 262.1339, $[\text{L}+\text{H}]^+$).

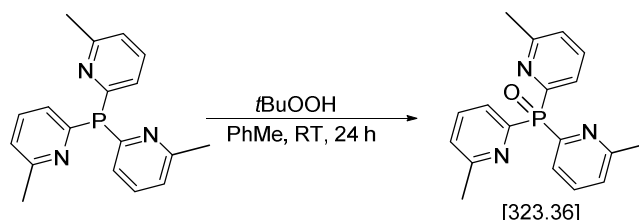
5.5.3.10 Synthese von Tri(6-methyl-2-pyridyl)phosphin (tmepyp, NRX068)



Die Synthese von Tri(6-methyl-2-pyridyl)phosphin erfolgte anhand einer modifizierten Literaturvorschrift.³⁰ Es wurden 11.3 g 6-Methyl-2-bromopyridin (66 mmol, 1.00 Äq.), 26 mL *n*-BuLi-Lösung (2.50 M in Hexan, 68 mmol, 1.02 Äq.) und 1.8 mL Phosphortrichlorid (21 mmol, 0.3 Äq.) in 100 mL Et_2O (abs.) eingesetzt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 5.55 g (86 %), farbloser Feststoff; **^1H -NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.46 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 3H), 7.03 (dd, J = 10.9, 8.0 Hz, 6H), 2.55 (s, 9H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 161.63 (d, J = 4.8 Hz), 158.98 (d, J = 13.6 Hz), 136.04 (d, J = 2.4 Hz), 125.99 (d, J = 14.0 Hz), 122.45 (s), 24.67 (s).

5.5.3.11 Synthese von Tri(6-methyl-2-pyridyl)phosphinoxid (tmepypo, NRX068A)

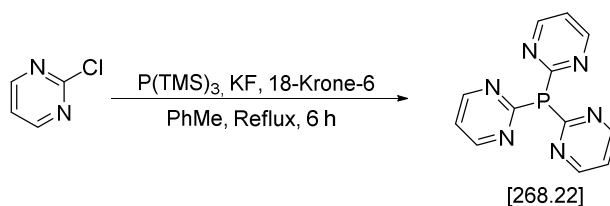


Die Synthese von Tri(6-methyl-2-pyridyl)phosphin erfolgte analog zu der Oxidation von Tri(2-pyridyl)phosphin.³⁰ Es wurden 3.0 g Tris(6-methyl-2-pyridyl)phosphin (9.8 mmol, 1 Äq.), 10 mL *t*-BuOOH-Lösung (80% in tBu_2O_2 , exc.) in 50 mL Toluol eingesetzt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3.16 g (quant.), farbloser Feststoff; **^1H -NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.92 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 7.72 – 7.51 (m, 1H), 7.21 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 2.55 (d, J = 1.0 Hz, 3H);

¹³C-NMR (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 154.52 (d, J = 132.0 Hz), 135.74 (d, J = 9.9 Hz), 131.05 (dd, J = 708.3, 15.7 Hz), 125.30 (d, J = 3.2 Hz), 24.76 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 17.01 (s); **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 346.1079 (100, ber. 346.1080, [L+H]⁺).

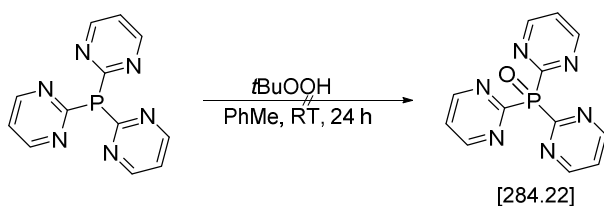
5.5.3.12 Synthese von Tri(2-pyrimidinyl)phosphin (tpyrmp, NRX337)



Die Reaktion wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.³⁴ Zu einer Lösung von 2.00 g 2-Chlorpyrimidin (17.5 mmol, 3 Äq.) in 24 mL Toluol (abs.), wurden 2.00 g Kaliumfluorid (34.4 mmol, 6 Äq.) und 30 mg 18-Krone-6 (kat.) zugegeben. Danach wurden unter Rühren bei RT 1.69 mL Tri(trimethylsilyl)phosphin (5.8 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h auf Reflux erhitzt. Die Lösung wurde heiß über Celite filtriert, nach Abkühlen wurde der abfiltrierte Feststoff mit DCM gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Et₂O aufgenommen, auf eine fritte gespült und so lange mit Et₂O gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Das Produkt wurde als beiger Feststoff erhalten.

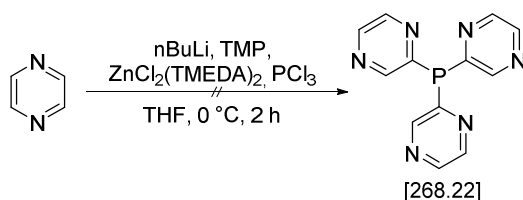
Ausbeute: 1.33 g (86 %), beiger Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.73 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 7.20 (td, J = 4.9, 1.6 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 173.83 (d, J = 16.9 Hz), 156.96 (d, J = 7.6 Hz), 119.71 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 12.88 (s). **ESI⁺/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 269.5 (87, [L+H]⁺), 291.0515 (100, ber. 291.0519, [L+Na]⁺).

5.5.3.13 Versuchte Synthese von Tri(2-pyrimidinyl)phosphinoxid (tpyrmpo, NRX339)



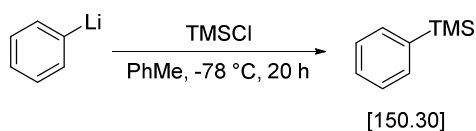
Die Synthese von Tri(2-pyrimidinyl)phosphinoxid erfolgte analog zu der Oxidation von Tri(2-pyridyl)phosphin. Es wurden 1.0 g Tris(2-pyrimidyl)phosphin (3.7 mmol, 1 Äq.), 7 mL *t*BuOOH-Lösung (80% in *t*Bu₂O₂, exc.) in 50 mL Toluol eingesetzt. Da sich direkt nach Zugabe des *t*BuOOH ein gelber unlöslicher Feststoff bildet, der unlöslich war, wurde keine Analytik von dem Produkt gemacht.

5.5.3.14 Versuchte Synthese von Tri(2-pyrazinyl)phosphin (tprzp, NRX340)



Zu einer Lösung von 320 mg Pyrazin (4.0 mmol, 4 Äq.) in 2 mL THF (abs.) wurde langsam, bei 0 °C eine Lösung von 1.06 mL 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (6.0 mmol, 6 Äq.), 2.2 mL einer *n*BuLi-Lösung (2.50 M in Hexan, 5.5 mmol, 5.5 Äq.) und 500 mg ZnCl₂(TMEDA)₂ (7.0 mmol, 7 Äq.) in 4 mL THF (abs.) zugegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde für 30 min bei RT gerührt. Dann wurden 0.08 mL Phosphortrichlorid (1.0 mmol, 1 Äq.) bei -78 °C langsam zugetropft. Dabei verfärbt sich die Lösung dunkelrot-braun. Die Lösung wurde über 30 min auf RT erwärmt und dann mit Wasser gequenchet. Ein Extrahieren des sirupösen, dunkelroten Öls konnte weder mit Et₂O oder EtOAc erfolgen. Auch Ansäuern mit HCl (konz.) und der Extraktion des protonierten Produkts mit Wasser war nicht erfolgreich.

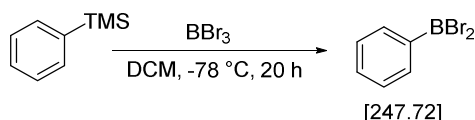
5.5.3.15 Synthese von Trimethylphenylsilan (NRB008)



Die Reaktion wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.³⁵ Zu 33.5 mL Phenyllithium-Lösung in *n*-Butylether (2.50 M in Et₂O, 66.5 mmol, 1.0 Äq.) in 60 mL Toluol (abs.) wurden, bei -78 °C 12.6 mL Trimethylsilylchlorid (99.8 mmol, 1.5 Äq.) in 80 mL Toluol (abs.) zugetropft. Über Nacht wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und mit 150 mL Wasser gequenchet. Nach Extraktion mit 200 mL Et₂O, wurde das Rohprodukt destilliert (26 mbar, 64 °C) und als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 9.52 g (95 %), farblose Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.53 (ddd, J = 4.5, 2.9, 2.0 Hz, 2H), 7.36 (tt, J = 3.5, 1.7 Hz, 3H), 0.27 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 140.64 (s), 133.45 (s), 128.92 (s), 127.89 (s), -0.99 (s).

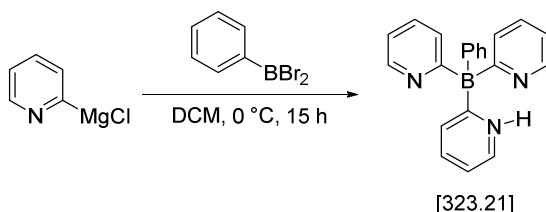
5.5.3.16 Synthese von Dibromphenylboran (NRB010)



Die Reaktion wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.³⁶ Zu einer Lösung von 2.3 mL Bortribromid (24.2 mmol, 1.3 Äq.) in 50 mL DCM (abs.) wurden bei -78 °C 4.6 mL Trimethylphenylsilan (20.2 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht auf RT erwärmt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Nach Sublimation (0.02 mbar, 60 °C) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.15 g (63 %), farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.05 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 7.56 – 7.45 (m, 1H), 7.29 (d, J = 4.8 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 137.89 (s), 135.47 (s), 128.35 (s); $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 56.97.

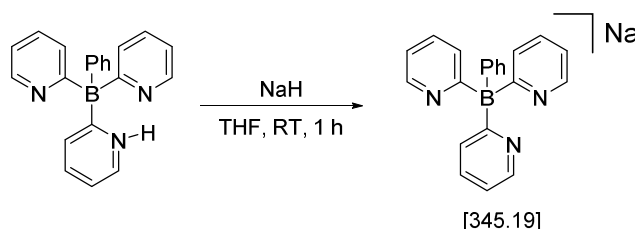
5.5.3.17 Synthese von Tri(2-pyridyl)phenylboronsäure (tpybph, NRB021)



Zu 5.03 g 2-Magnesiumchloropyridin (17.8 mmol, 1.6 Äq.) in 20 mL DCM (abs.) wurden bei 0 °C 2.85 g Dibromphenylboran (11.5 mmol, 1.0 Äq.) in 15 mL DCM (abs.) getropft. Die Lösung wurde 15 h gerührt und auf RT erwärmt. Die Lösung wurde mit 50 mL 10%iger wässriger Natriumcarbonat-Lösung hydrolysiert und mit 160 mL DCM extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der orange-braune Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan/Aceton 1:1, 1% NEt_3). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Feinvakuum wurde ein orangeroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.06 g (56 %), orange-roter Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃) δ (ppm) = 8.55 (dd, J = 4.6, 0.7 Hz, 3H), 7.67 (td, J = 7.7, 1.6 Hz, 3H), 7.45 (d, J = 7.9 Hz, 3H), 7.23 – 7.17 (m, 3H), 7.17 – 7.13 (m, 12H), 7.12 – 7.03 (m, 3H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃) δ (ppm) = 143.11 (s), 134.65 (s), 132.07 (s), 127.56 (s), 120.58 (s); **¹¹B-NMR** (160 MHz, 300 K, CDCl₃) δ (ppm) = –11.19; **CHN** C₂₁H₁₈BN₃ (323.21 g/mol) * 0.28 CH₂Cl₂ ber. N 12.09, C 73.58, H 5.39, gef. N 11.63, C 73.66, H 5.59; **Xray:** vorhanden.

5.5.3.18 Synthese von Na[Tri(2-pyridyl)phenylborat] (Na[tpybph], NRB022)



Zu 78 mg Natriumhydrid (3.3 mmol, 1.0 Äq.) in 15 mL THF (abs.) wurden 1.06 g Tri(2-pyridyl)phenylborat (3.3 mmol, 1.0 Äq.) in 50 mL THF (abs.) getropft. Nach 1 h Rühren bei RT wurde die Lösung mit 20 mL Wasser gequencht und mit 150 mL DCM extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.07 g (quant.), orangebrauner Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.55 (d, J = 5.1 Hz, 3H), 7.68 (td, J = 7.7, 1.5 Hz, 3H), 7.46 (d, J = 7.9 Hz, 3H), 7.24 – 7.18 (m, 3H), 7.16 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.10 (dd, J = 9.8, 4.4 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 143.10 (s), 137.54 (s), 134.62 (s), 132.04 (s), 127.52 (s), 125.00 (s), 120.59 (s); **¹¹B-NMR** (160 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = –11.26; **APCI/HRMS** (DCM/ MeCN): m/z (%) = 321.1572 (100, ber. 321.1447, [M]); **CHN** C₂₁H₁₇BN₃Na (345.19 g/mol) ber. N 12.17, C 73.07, H 4.96 %, gef. N 11.14, C 72.45, H 5.85 %; **IR** Film, $\tilde{\nu}$ (cm^{–1}) = 3057 (w), 2990 (w), 2962 (w), 2577 (wbr), 2101(w), 1571 (m), 1259 (m), 1148 (m), 1008 (s), 798 (m), 750 (s), 743 (s), 705 (s), 624 (s).

5.5.4 Kapitel II: Synthese der Komplexe

5.5.4.1 AAV 7

Stöchiometrische Mengen des tripodalen Liganden, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ und des monodentaten Phosphins wurden in 5-10 mL DCM zur Reaktion gebracht. Dabei wurde zunächst $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ in DCM gelöst und dann der tripodale Ligand zugegeben. Das Cu-Salz geht in Lösung und die Lösung verfärbte sich in der Regel gelb (tpyo) oder orange (tpym). Nach 2 min wurde der monodentate Phosphin-Ligand zugegeben, wobei sich die Lösung wieder entfärbt. Eine visuelle Reaktionskontrolle konnte durch Bestrahlung der Reaktionslösung mit UV-Licht (364 nm) durchgeführt werden, da die Lösungen des intermediär gebildeten $[\text{Cu}(\text{tripod})(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ nicht in Lösung lumineszieren, die späteren Zielverbindungen jedoch eine starke Lumineszenz in Lösung zeigen. Durch Entfernen des Lösungsmittels und mehrmaliges Waschen mit Et_2O und Pentan konnten die Zielverbindungen in hoher Reinheit und in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Komplexe mit tripodalen Liganden, welche als Rückgratatom Phosphinoxid oder Arsan enthalten, wurden i.d.R. als gelbliche Feststoffe erhalten, jene Liganden mit einer CH-Brücke als farblose bis graubraune Feststoffe.

5.5.4.2 Tripod-Komplexe mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ und Aryl-Phosphinen und -Arsanen

5.5.4.2.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (NRX316)

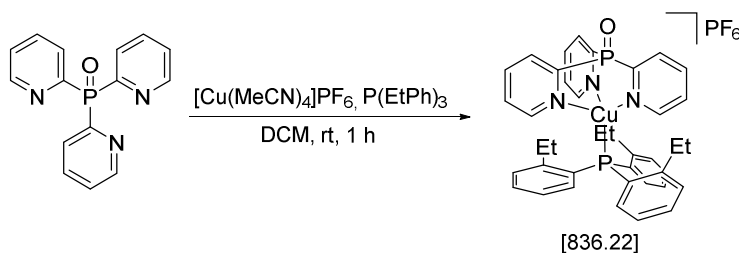


Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 66 mg tpyo (0.24 mmol, 1 Äq.), 88 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.24 mmol, 1 Äq.) und 72 mg $\text{P}(\text{oTol})_3$ (0.24 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelblicher Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.50 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 8.13 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.56 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.53 – 7.38 (m, 2H), 7.32 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.94 (s, 1H), 2.46 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 151.58 (s), 150.93 (d, J = 13.8 Hz), 149.89 (s), 147.63 (d, J = 6.5 Hz), 142.25 (d, J = 15.6 Hz), 139.38 (d, J = 9.4 Hz), 136.24 (s), 133.19 (s), 132.23 (d, J = 6.3 Hz), 131.65 (s), 130.28 (d, J = 16.4

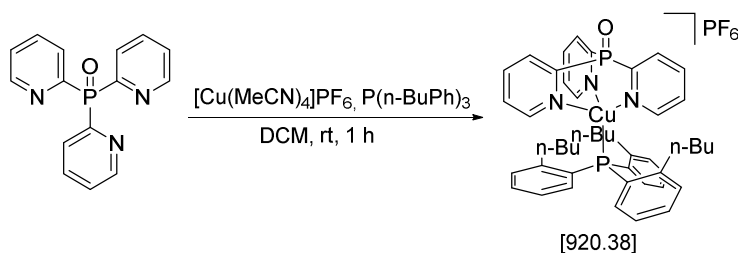
Hz), 128.22 (s), 127.77 (d, $J = 6.4$ Hz), 21.99 (d, $J = 14.2$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -8.97 (s), -19.32 (bs), -143.82 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.8 (55, $[\text{LCu}]^+$), 385.3 (100, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 648.1393 (13, ber. 648.1395, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{OP}_3$ (794.14 g/mol) ber. N 5.29, C 54.45, H 4.19 %, gef. N 5.22, C 54.40, H 4.25 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.4.2.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{ttypo})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (NRX366)



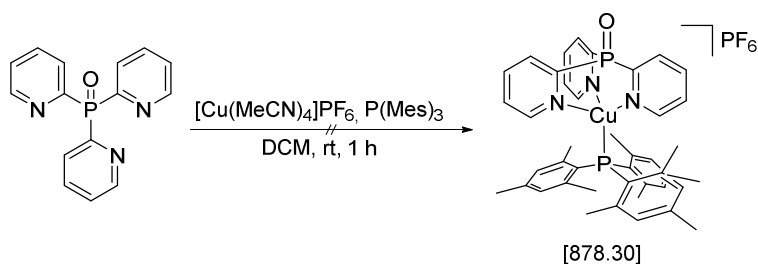
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg ttypo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 62 mg $\text{P}(\text{EtPh})_3$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelblicher Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.52 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.16 (td, $J = 7.8, 3.6$ Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.62 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.58 – 7.43 (m, 2H), 7.29 (dd, $J = 12.8, 5.3$ Hz, 1H), 6.93 (bs, 1H), 3.03 (q, 2H), 0.77 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 151.87 (s), 150.86 (d, $J = 13.5$ Hz), 150.21 (s), 139.49 (d, $J = 9.3$ Hz), 134.00 (s), 131.85 (s), 130.41 (s), 130.19 (s), 129.39 (s), 128.56 (s), 127.96 (s), 127.28 (s), 27.17 (d, $J = 17.9$ Hz), 13.73 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -10.38 (s), -25.47 (bs), -145.08 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 282.7 (13, $[\text{L}]^+$), 344.4 (100, $[\text{LCu}]^+$), 385.0 (77, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 690.1865 (17, ber. 690.1859, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{EtPh})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{OP}_3$ (836.22 g/mol) ber. N 5.03, C 56.02, H 4.70 %, gef. N 4.98, C 56.26, H 4.70 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.4.2.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{nBuPh})_3)]\text{PF}_6$ (NRX391)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 77 mg $\text{P}(\text{n-BuPh})_3$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelblicher Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.52 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.92 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.62 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.50 (s, 4H), 7.30 (t, 1H), 6.95 (t, J = 8.5 Hz, 2H), 3.21 – 2.74 (m, 4H), 1.27 (dd, J = 44.2, 37.2 Hz, 5H), 0.70 – 0.19 (m, 10H), 0.31 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 151.44 (s), 151.12 (d, J = 13.9 Hz), 149.74 (s), 146.38 (d, J = 15.1 Hz), 139.44 (d, J = 8.7 Hz), 133.79 (s), 131.59 (s), 130.12 (d, J = 17.1 Hz), 129.16 (d, J = 6.7 Hz), 128.17 (s), 127.78 (s), 127.18 (d, J = 6.9 Hz), 33.32 (d, J = 15.2 Hz), 31.09 (s), 22.19 (s), 13.52 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -10.39 (s), -23.82 (bs), -145.07 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.2 (100, $[\text{LCu}]^+$), 384.8 (27, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 774.2792 (1, ber. 774.2798, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{BuPh})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{OP}_3$ (920.38 g/mol) ber. N 4.57, C 58.73, H 5.59 %, gef. N 4.50, C 58.60, H 5.59 %.

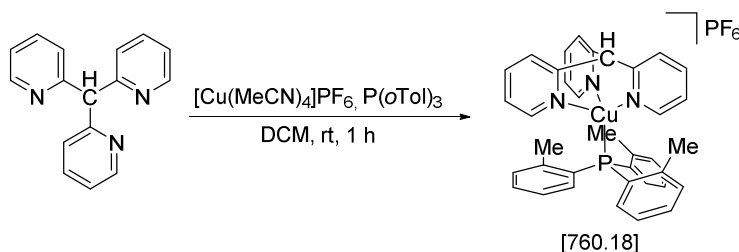
5.5.4.2.4 Versuchte Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Mes})_3)]\text{PF}_6$ (NRX334)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 69 mg $\text{P}(\text{Mes})_3$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., gelblicher Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.81 (d, J = 4.5 Hz, 3H), 8.36 (dd, J = 7.7, 6.8 Hz, 3H), 8.12 (ddt, J = 7.8, 3.7, 1.5 Hz, 3H), 7.76 – 7.59 (m, 3H), 6.84 (s, 1H), 2.24 (s, 2H), 2.00 (s, 3H), 1.96 (s, 3H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) -10.35 (s), -36.76

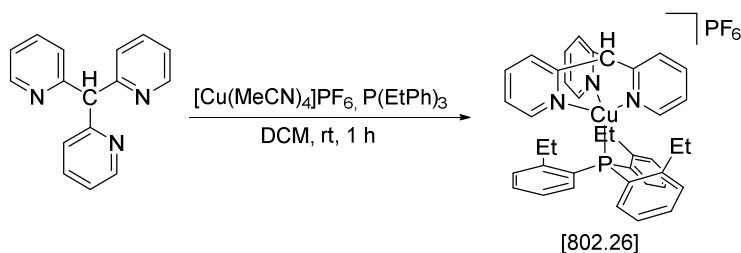
(s), -144.32 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.6 (100, [LCu]⁺), 385.2 (550, [LCu(MeCN)]⁺), 732.2324 (5, ber. 732.2328, [LCu(P(Mes)₃)]⁺).

5.5.4.2.5 Synthese von [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ (NRX317)



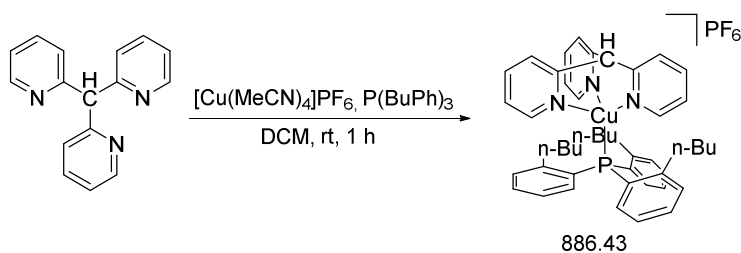
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 61 mg P(*o*Tol)₃ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser bis leicht beige-grauer Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.14 (dd, J = 7.2 Hz, 3H), 7.86 – 7.65 (m, 6H), 7.51 (dt, J = 7.2 Hz, 3H), 7.39 (dt, J = 5.0 Hz, 3H), 7.32 – 7.20 (m, 3H), 7.08 (dt, 3H), 6.95 (s, 3H), 6.44 (s, 1H), 2.52 (s, 9H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 155.36 (d, J = 5.9 Hz), 148.66 (s), 142.65 (d, J = 16.8 Hz), 139.56 (s), 133.02 (s), 131.91 (d, J = 7.4 Hz), 130.99 (s), 128.67 (s), 127.32 (d, J = 6.5 Hz), 123.66 (s), 21.84 (d, J = 14.2 Hz); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = -16.67 (bs), -143.26 (sept); **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 7.96 – 7.75 (m, 9H), 7.55 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 7.42 (t, 3H), 7.30 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 7.20 (dt, 3H), 6.93 (t, J = 8.5 Hz, 3H), 6.12 (s, 1H), 2.50 (s, 9H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 155.61 (s), 150.28 (s), 143.57 (d, J = 16.8 Hz), 140.60 (s), 133.63 (d, J = 5.0 Hz), 132.80 (d, J = 6.9 Hz), 131.83 (s), 129.49 (s), 129.01 (s), 128.07 (d, J = 6.4 Hz), 126.94 (s), 125.04 (s), 21.97 (d, J = 14.4 Hz); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = -16.51 (bs), -144.38 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.3 (97, [LCu]⁺), 351.0 (100, [LCu(MeCN)]⁺), 614.1786 (17, ber. 614.1781, [LCu(P(*o*Tol)₃)]⁺); **CHN** C₃₇H₃₄CuF₆N₃P₂ (760.18 g/mol) ber. N 5.53, C 58.46, H 4.51 %, gef. N 5.56, C 58.45, H 4.41 %; **Xray:** vorhanden.

5.5.4.2.6 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (NRX364)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 70 mg $\text{P}(\text{EtPh})_3$ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

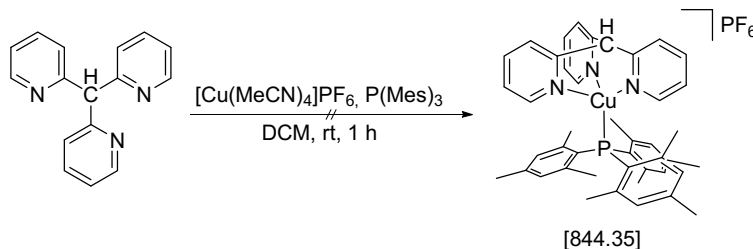
Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.12 (dd, $J = 7.5$ Hz, 3H), 7.86 – 7.71 (m, 6H), 7.56 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 7.45 (dt, 3H), 7.25 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 7.10 (dt, 3H), 6.96 (s, 3H), 6.39 (s, 1H), 3.15 (d, $J = 4.7$ Hz, 6H), 0.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 155.46 (s), 148.67 (s), 148.11 (d, $J = 15.0$ Hz), 139.61 (s), 133.89 (d, $J = 6.9$ Hz), 131.16 (s), 129.62 (s), 129.12 (d, $J = 3.8$ Hz), 127.16 (s), 126.86 (d, $J = 6.6$ Hz), 123.47 (s), 26.95 (d, $J = 16.9$ Hz), 13.77 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -22.59 (bs), -144.51 (sept); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 7.93 – 7.80 (m, $J = 14.6, 4.5$ Hz, 9H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 7.56 – 7.47 (m, 3H), 7.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 7.23 (dd, $J = 8.5, 3.3$ Hz, 3H), 6.98 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 6.13 (s, 1H), 3.16 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.74 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 155.83 (s), 150.30 (s), 149.14 (s), 140.59 (s), 134.54 (d, $J = 5.9$ Hz), 131.91 (d, $J = 4.9$ Hz), 130.12 (d, $J = 7.1$ Hz), 127.64 (d, $J = 7.2$ Hz), 126.89 (s), 124.90 (s), 27.67 (d, $J = 16.9$ Hz), 13.87 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = -23.45 (bs), -144.46 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.4 (92, $[\text{LCu}]^+$), 351.0 (100, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 665.2257 (17, ber. 665.2255, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{EtPh})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{P}_2$ (802.26 g/mol) ber. N 5.24, C 59.89, H 5.03 %, gef. N 5.41, C 59.93, H 5.06 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.4.2.7 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(n\text{BuPh})_3)]\text{PF}_6$ (NRX390)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 87 mg $\text{P}(\text{n-BuPh})_3$ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

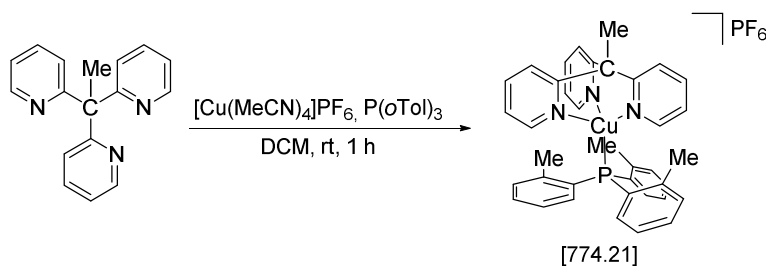
Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.15 (d, J = 7.7 Hz, 3H), 7.89 – 7.70 (m, 6H), 7.55 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 7.47 (d, J = 4.2 Hz, 3H), 7.34 – 7.20 (m, 3H), 7.14 – 6.98 (m, 3H), 6.93 (s, 3H), 6.45 (s, 1H), 3.36 – 2.81 (m, J = 109.2 Hz, 6H), 1.58 – 1.04 (m, J = 49.7 Hz, 6H), 0.68 – 0.20 (m, J = 76.6 Hz, 15H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 155.37 (s), 152.25 (s), 150.90 (s), 148.97 (s), 139.67 (s), 130.94 (s), 129.03 (s), 127.22 (s), 126.80 (d, J = 6.7 Hz), 123.28 (s), 31.45 (s), 22.30 (s), 13.71 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -22.38 (bs), -144.48 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.4 (100, $[\text{LCu}]^+$), 351.1 (65, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 740.3197 (37, ber. 740.3189, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{BuPh})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{P}_2$ (886.43 g/mol) ber. N 4.74, C 62.33, H 5.91 %, gef. N 4.85, C 61.84, H 5.94 %.

5.5.4.2.8 Versuchte Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{Mes})_3)]\text{PF}_6$ (NRX336)



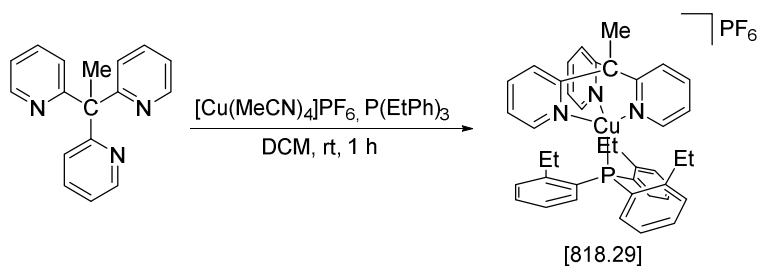
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyo (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 79 mg $\text{P}(\text{Mes})_3$ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: n.b., gelblicher Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.62 (s, 4H), 7.87 (d, J = 6.8 Hz, 6H), 7.77 (d, J = 7.5 Hz, 6H), 7.38 (s, 5H), 6.98 (s, 4H), 6.00 (s, 2H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -36.79 (s), -144.38 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.5 (100, $[\text{LCu}]^+$), 351.02 (87, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 698.2714 (10, ber. 698.2720, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{Mes})_3)]^+$).

5.5.4.2.9 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyet})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (NRX408)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyet (0.19 mmol, 1 Äq.), 71 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.19 mmol, 1 Äq.) und 59 mg $\text{P}(\text{oTol})_3$ (0.19 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser bis leicht beige-grauer Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 7.98 (d, J = 8.2 Hz, 3H), 7.87 (dd, J = 15.9, 6.4 Hz, 6H), 7.52 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 7.44 – 7.33 (m, 3H), 7.35 – 7.21 (m, 3H), 7.16 – 7.08 (m, 3H), 6.93 (s, 3H), 2.76 (s, 3H), 2.50 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 156.98 (s), 148.80 (s), 142.40 (d, J = 16.4 Hz), 139.40 (s), 132.95 (s), 131.86 (d, J = 7.0 Hz), 130.98 (s), 128.08 (s), 127.59 (s), 127.28 (d, J = 6.5 Hz), 123.35 (d, J = 10.6 Hz), 51.41 (s), 23.63 (s), 21.66 (d, J = 14.1 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -16.15 (s), -143.65 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 324.2 (100, $[\text{LCu}]^+$), 364.9 (30, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 628.1939 (2, ber. 628.1943, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{P}_2$ (774.21 g/mol) ber. N 5.43, C 58.95, H 4.69 %, gef. N 5.38, C 57.69, H 4.74 %.

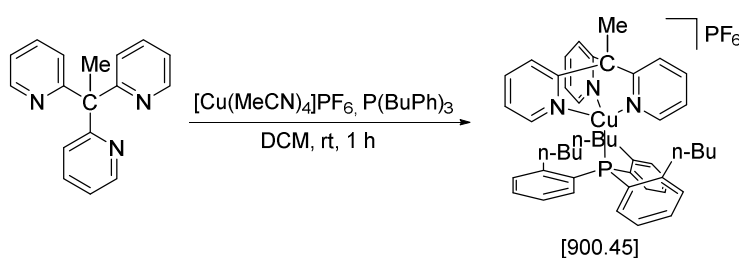
5.5.4.2.10 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyet})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6$ (NRX421)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyet (0.19 mmol, 1 Äq.), 71 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.19 mmol, 1 Äq.) und 59 mg $\text{P}(\text{EtPh})_3$ (0.19 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser bis leicht beige-grauer Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.00 (d, J = 8.2 Hz, 3H), 7.96 – 7.78 (m, 6H), 7.57 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 7.50 – 7.41 (m, 3H), 7.26 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 7.16 – 7.05 (m, 3H), 6.92 (s, 3H), 3.12 (s, 6H), 2.77 (s, 3H), 0.78 (t, J

= 7.4 Hz, 9H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 157.34 (s), 148.69 (s), 139.45 (s), 133.70 (s), 131.14 (s), 129.04 (s), 128.56 (s), 126.81 (d, J = 6.5 Hz), 123.24 (d, J = 15.1 Hz), 26.73 (d, J = 16.8 Hz), 23.65 (s), 13.51 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = -21.26 (bs), -143.68 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 324.2 (100, [LCu]⁺), 365.0 (27, [LCu(MeCN)]⁺); **CHN** C₄₁H₄₂CuF₆N₃P₂ (816.29 g/mol) ber. N 5.15, C 60.33, H 5.19 %, gef. N 5.19, C 59.07, H 5.19 %.

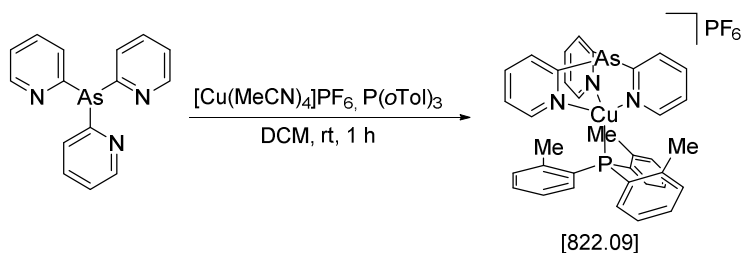
5.5.4.2.11 Synthese von [Cu(tpyet)(P(*n*BuPh)₃)]PF₆ (NRX422)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyet (0.19 mmol, 1 Äq.), 71 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.19 mmol, 1 Äq.) und 59 mg P(*n*-BuPh)₃ (0.19 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser bis leicht beige-grauer Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 88.00 (d, J = 8.2 Hz, 3H), 7.95 – 7.81 (m, 6H), 7.61 – 7.51 (m, J = 7.4 Hz, 3H), 7.51 – 7.40 (m, 3H), 7.26 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 7.16 – 7.04 (m, 3H), 6.99 – 6.85 (m, 3H), 3.34 – 3.14 (m, 3H), 3.00 – 2.81 (m, 3H), 2.78 (s, 3H), 1.55 – 1.32 (m, 3H), 1.32 – 1.13 (m, 3H), 0.57 (s, 3H), 0.35 (s, 12H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 157.06 (s), 149.08 (s), 139.46 (s), 133.64 (d, J = 5.9 Hz), 130.97 (s), 128.89 (d, J = 7.6 Hz), 126.81 (s), 123.17 (d, J = 15.3 Hz), 51.44 (s), 33.09 (d, J = 19.1 Hz), 31.19 (s), 27.28 (s), 23.58 (s), 22.18 (s), 13.59 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = -20.05 (bs), -143.67 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 324.3 (100, [LCu]⁺), 365.0 (31, [LCu(MeCN)]⁺); **CHN** C₄₇H₅₄CuF₆N₃P₂ (900.45 g/mol) ber. N 4.67, C 62.69, H 6.04 %, gef. N 4.72, C 61.73, H 6.00 %.

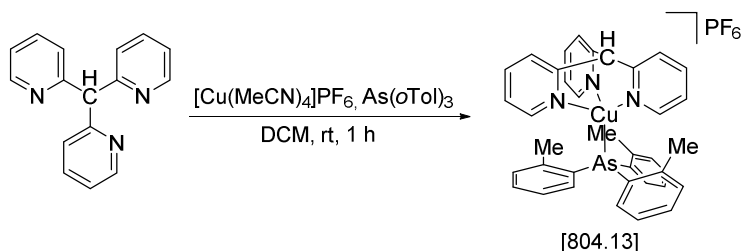
5.5.4.2.12 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyas})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (NRX321)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyas (0.16 mmol, 1 Äq.), 60 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.16 mmol, 1 Äq.) und 49 mg $\text{P}(\text{oTol})_3$ (0.16 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser bis leicht beige-grauer Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 8.11 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H), 7.91 – 7.78 (m, 6H), 7.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 13H), 7.39 (dt, 3H), 7.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 7.18 (dt, 3H), 6.92 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H), 2.47 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 159.10 (s), 150.80 (s), 147.99 (d, $J = 18.4$ Hz), 142.66 (s), 138.27 (s), 134.13 (s), 133.03 (s), 131.89 (d, $J = 6.3$ Hz), 131.14 (s), 127.46 (d, $J = 6.6$ Hz), 125.73 (s), 21.78 (d, $J = 14.0$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = -17.98 (s), -143.83 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 372.53 (100, $[\text{LCu}]^+$), 413.0 (23, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 676.0915 (3, ber. 676.0919, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{oTol})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{AsCuF}_6\text{N}_3\text{P}_2$ (822.09 g/mol) ber. N 5.11, C 52.60, H 4.05, gef. N 4.83, C 51.76, H 4.16; **Xray**: vorhanden.

5.5.4.2.13 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{As}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (NRX349)

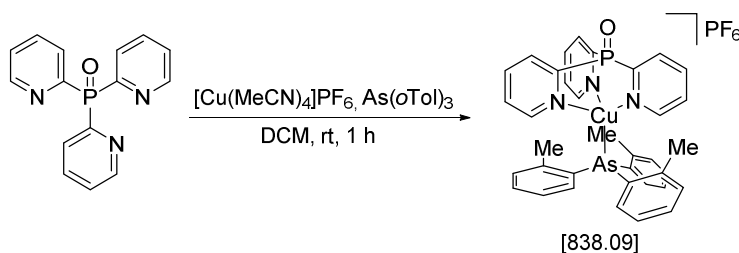


Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 71 mg $\text{As}(\text{oTol})_3$ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farblos-grauer Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 8.42 (s, 3H), 7.89 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 3H), 7.80 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H), 7.33 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H), 7.15 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H), 6.82 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 6.05 (s, 1H), 2.42 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 155.51 (s), 150.48 (s), 143.44 (s), 140.25 (s), 133.75 (s), 131.46 (s), 127.64 (s),

126.82 (s), 124.84 (s), 22.10 (s), **Hinweis:** aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale aufgelöst werden; **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.3 (100, [LCu]⁺), 351.0 (97, [LCu(MeCN)]⁺), 658.1264 (2, ber. 658.1259, [LCu(As(*o*Tol)₃)]⁺).

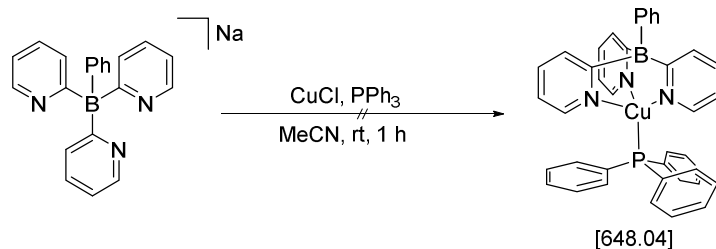
5.5.4.2.14 Synthese von [Cu(tpypo)(As(*o*Tol)₃)]PF₆ (NRX374)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpypo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 62 mg As(*o*Tol)₃ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., orangener Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.52 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 8.14 (td, J = 7.6, 3.5 Hz, 3H), 8.00 (d, J = 4.7 Hz, 3H), 7.53 (t, J = 7.1 Hz, 6H), 7.42 (d, J = 7.4 Hz, 3H), 7.30 (t, J = 7.7 Hz, 3H), 7.01 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 2.45 (s, 9H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 150.83 (d, J = 13.9 Hz), 149.92 (s), 141.96 (s), 139.40 (d, J = 9.7 Hz), 132.89 (s), 132.00 (s), 131.41 (s), 130.56 (d, J = 17.0 Hz), 130.11 (s), 128.28 (s), 127.96 (s), 22.15 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = -10.63 (s), -145.11 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.4 (100, [LCu]⁺), 384.9 (82, [LCu(MeCN)]⁺), 692.0872 (1, ber. 692.0868, [LCu(As(*o*Tol)₃)]⁺); **CHN** C₃₆H₃₃CuF₆N₃OP₃ (838.09 g/mol) ber. N 5.01, C 51.59, H 3.97, gef. N 5.29, C 50.16, H 3.85.

5.5.4.2.15 Versuchte Synthese von [Cu(tpybPh)(P(Ph)₃)]PF₆ (NRB025)



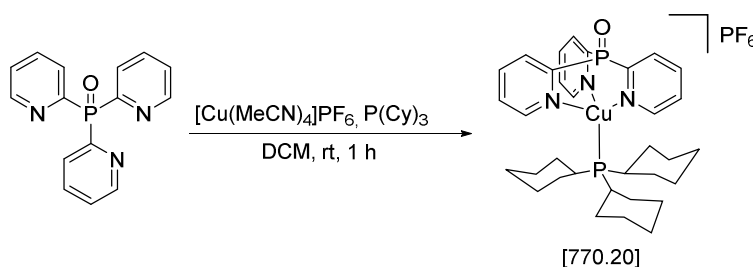
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 100 mg Na[tpybPh] (0.29 mmol, 1 Äq.), 29 mg CuCl (0.29 mmol, 1 Äq.) und 76 mg PPh₃ (0.29 mmol, 1 Äq.) in 7 mL MeCN (abs.) eingesetzt.

Das CuCl wurde in MeCN (abs.) vorgelegt und der Ligand zugegeben. Dabei konnte die Bildung von farblosem Feststoff beobachtet werden, bei gleichzeitiger Verfärbung der Lösung nach gelb. Die Lösung zeigte eine grüne Lumineszenz. Nach Zugabe des PPh₃ entfärbte sich die Lösung, es bildete sich farbloser Feststoff. Die Lösung verfärbte sich in der darauffolgenden Zeit langsam bräunlich und es bildete sich weiterer farbloser und blauer Feststoff, was auf eine langsame Oxidation schließen lässt. Aufgenommene NMR-Spektren zeigten keine der erwarteten Signale für den Komplex.

Ausbeute: n.b., farblos-grauer Feststoff.

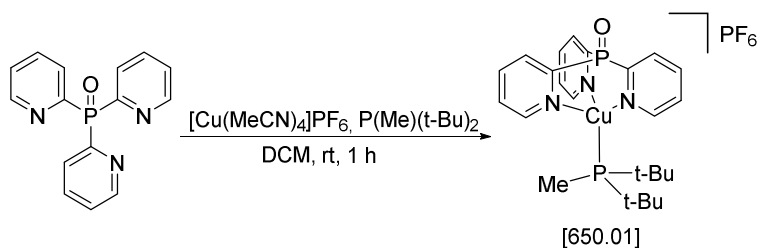
5.5.4.3 Tripod-Komplexe mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ und Alkyl-Phosphin-Liganden

5.5.4.3.1 Synthese von [Cu(tpypo)(P(Cy)₃)]PF₆ (NRX333)



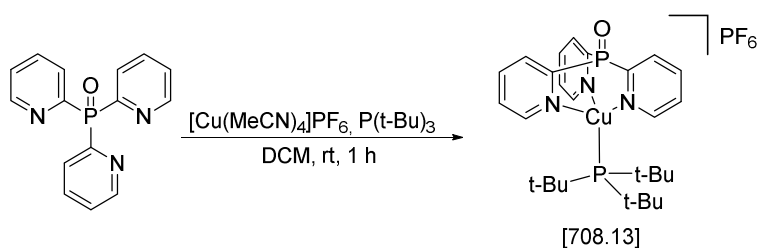
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpypo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 50 mg P(Cy)₃ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.75 (d, J = 4.7 Hz, 3H), 8.50 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 8.12 (td, J = 7.7, 3.5 Hz, 3H), 7.83 – 7.76 (m, 3H), 2.20 – 1.99 (m, 9H), 1.78 (dd, J = 30.6, 10.8 Hz, 10H), 1.56 – 1.24 (m, 14H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 152.17 (d, J = 13.6 Hz), 151.36 (s), 149.67 (s), 138.76 (d, J = 10.1 Hz), 129.84 (d, J = 17.9 Hz), 128.05 (d, J = 2.0 Hz), 32.86 (d, J = 17.0 Hz), 31.47 (d, J = 3.9 Hz), 27.38 (d, J = 10.9 Hz), 26.04 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 21.68 (s), -7.92 (d, J = 10.1 Hz), -143.71 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.8 (17, [LCu]⁺), 385.2 (19, [LCu(MeCN)]⁺), 624.2326 (100, ber. 624.2326, [LCu(P(Cy)₃)]⁺); **CHN** C₃₃H₄₅CuF₆N₃OP₃ (770.20 g/mol) ber. N 5.46, C 51.46, H 5.89 %, gef. N 5.41, C 50.73, H 5.76 %; **Xray**: vorhanden.

5.5.4.3.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{tBu})_2\text{Me})]\text{PF}_6$ (NRX331)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 0.035 mL $\text{P}(\text{Me})(\text{tBu})_2$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 8.86 (d, J = 4.7 Hz, 3H), 8.29 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 8.07 (tdd, J = 7.8, 3.7, 1.5 Hz, 3H), 7.64 (ddd, J = 7.7, 3.2, 1.5 Hz, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.31 (s, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 152.63 (d, J = 13.9 Hz), 139.11 (d, J = 9.2 Hz), 130.32 (d, J = 18.6 Hz), 128.03 (s), 29.51 (s) **Hinweis:** aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale aufgelöst werden; $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 22.70 (bs), -0.27 (s), -144.41 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.6 (100, $[\text{LCu}]^+$), 385.3 (72, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 504.1385 (49, ber. 504.1389, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{Me})(\text{t-Bu})_2)]^+$); **CHN** $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{OP}_3$ (650.01 g/mol) ber. N 6.46, C 44.35, H 5.12 %, gef. N 6.51, C 44.21, H 5.04 %; **Xray:** vorhanden.

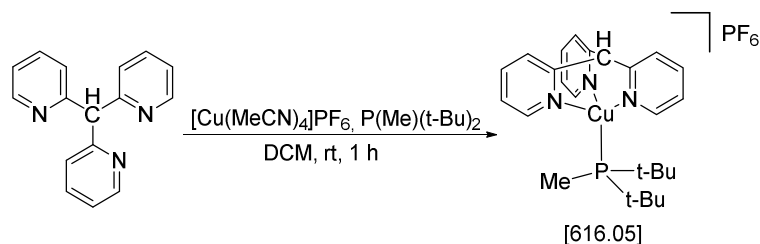
5.5.4.3.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{tBu})_3)]\text{PF}_6$ (NRX332)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 0.045 mL $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelber Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 8.78 (d, J = 4.7 Hz, 3H), 8.11 (t, J = 6.4 Hz, 3H), 7.98 (dt, J = 7.7, 6.2 Hz, 3H), 7.67 – 7.51 (m, 3H), 1.43 (d, J = 12.2 Hz, 27H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 151.69 (d, J = 18.7 Hz), 138.09 (s), 130.20 (d, J = 20.4 Hz), 127.78 (s), 32.46 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm)

= 61.30 (bs), 14.92 (s), -144.41 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.7 (31, [LCu]⁺), 385.5 (14, [LCu(MeCN)]⁺), 546.1857 (100, ber. 546.1859, [LCu(P(t-Bu)₃)]⁺); **CHN** C₂₇H₃₉CuF₆N₃OP₃ (708.13 g/mol) ber. N 6.07, C 46.86, H 5.68 %, gef. N 5.95, C 46.99, H 5.65 %; **Xray**: vorhanden.

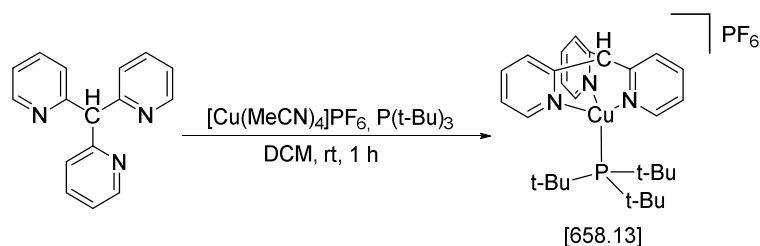
5.5.4.3.4 Synthese von [Cu(tpym)(P(*t*Bu)₂Me)]PF₆ (NRX344)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 0.04 mL P(Me)(tBu)₂ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 8.72 (d, J = 5.1 Hz, 3H), 7.90 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 3H), 7.80 (d, J = 7.7 Hz, 3H), 7.39 (ddd, J = 7.4, 5.2, 1.3 Hz, 3H), 6.08 (s, 1H), 1.53 (s, 3H), 1.43 (s, 9H), 1.38 (s, 9H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₃CN): Hinweis: aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein verwertbares ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 25.60 (bs), -144.70 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.6 (100, [LCu]⁺), 351.2 (65, [LCu(MeCN)]⁺), 470.1776 (25, ber. 470.1781, [LCu(P(Me)(tBu)₂)]⁺); **CHN** C₂₅H₃₄CuF₆N₃P₂ (616.05 g/mol) ber. N 6.82, C 48.74, H 5.56 %, gef. N 6.76, C 47.92, H 5.57 %.

5.5.4.3.5 Synthese von [Cu(tpym)(P(*t*Bu)₃)]PF₆ (NRX335)

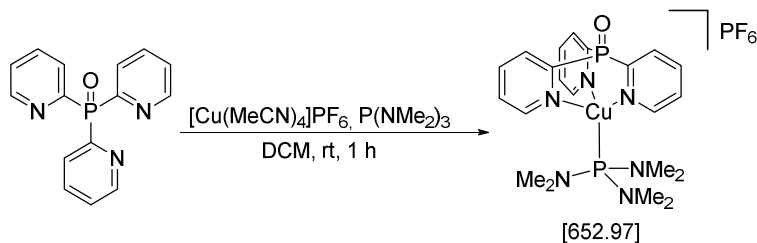


Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 0.09 mL P(tBu)₃ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 8.70 (d, J = 4.6 Hz, 3H), 7.81 (td, J = 7.7, 1.5 Hz, 3H), 7.69 (d, J = 7.4 Hz, 3H), 7.46 – 7.23 (m, 3H), 5.99 (s, 1H), 1.50 (d, J = 12.3 Hz, 27H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 150.99 (s), 139.79 (s), 126.42 (s), 124.24 (s), 37.28 (d, J = 7.4 Hz), 32.41 (d, J = 7.2 Hz) **Hinweis:** aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale aufgelöst werden; **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 66.59 (bs), -144.38 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.6 (96, [LCu]⁺), 351.2 (77, [LCu(MeCN)]⁺), 512.2244 (10, ber. 512.2250, [LCu(P(tBu)₃)]⁺); **CHN** C₂₈H₄₀CuF₆N₃P₂ (658.13 g/mol) ber. N 6.38, C 51.10, H 6.13 %, gef. N 6.23, C 51.16, H 6.24 %; **Xray:** vorhanden.

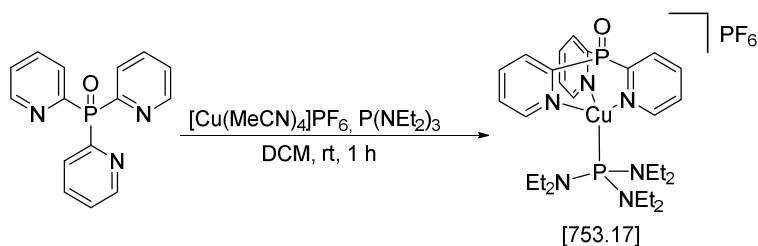
5.5.4.4 Tripod-Komplexe mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ und Alkylamidophosphan-Liganden

5.5.4.4.1 Synthese von [Cu(tpypo)(P(NMe₂)₃)]PF₆ (NRX382)



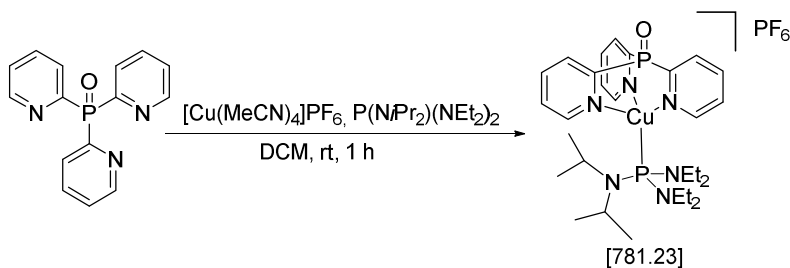
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpypo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 0.035 mL P(NMe₂)₃ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelblicher Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 8.81 (d, J = 4.6 Hz, 3H), 8.39 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 8.14 (ddd, J = 9.9, 5.7, 2.9 Hz, 3H), 7.73 – 7.60 (m, 3H), 2.77 (s, 9H), 2.73 (s, 9H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 153.27 (d, J = 12.2 Hz), 139.83 (d, J = 9.3 Hz), 130.47 (s), 130.24 (s), 128.58 (s), 38.00 (s), 37.84 (s); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 104.20 (bs), -8.53 (s), -144.43 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.4 (100, [LCu]⁺), 384.9 (77, [LCu(MeCN)]⁺), 507.1250 (34, ber. 507.1247, [LCu(P(NMe₂)₃)]⁺); **CHN** C₂₁H₃₀CuF₆N₆OP₃ (652.97 g/mol) ber. N 12.87, C 38.63, H 4.63 %, gef. N 12.90, C 38.53, H 4.59 %.

5.5.4.4.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{ttypo})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)]\text{PF}_6$ (NRX394)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg ttypo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 0.06 mL $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelblicher Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 8.75 (d, $J = 4.8$ Hz, 3H), 8.38 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 8.13 (d, $J = 2.3$ Hz, 3), 7.75 – 7.62 (m, 3H), 3.30 (dq, $J = 10.1, 7.1$ Hz, 12H), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 152.52 (d, $J = 13.6$ Hz), 139.45 (d, $J = 11.9$ Hz), 129.88 (s), 128.15 (s), 39.28 (d, $J = 13.9$ Hz), 13.44 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 113.54 (bs), -8.69 (s), -144.45 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.3 (93, $[\text{LCu}]^+$), 384.9 (100, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 591.2190 (1, ber. 591.2186, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{OP}_3$ (753.17 g/mol) ber. N 11.40, C 43.99, H 5.74 %, gef. N 11.31, C 43.56, H 5.78 %.

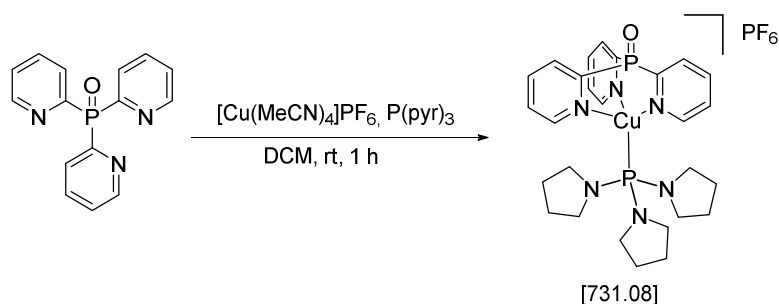
5.5.4.4.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{ttypo})(\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{NEt}_2)_2)]\text{PF}_6$ (NRX403)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg ttypo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 0.065 mL $\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{NEt}_2)_2$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelblicher Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) 8.74 (d, $J = 4.8$ Hz, 3H), 8.50 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 8.15 (s, 3H), 7.78 (d, $J = 5.7$ Hz, 3H), 4.24 – 4.00 (m, 2H), 3.49 – 3.30 (m, 4H), 3.30 – 3.13 (m, 4H), 1.40 (s, 6H), 1.38 (s, 6H), 1.14 (t, $J = 12.7, 5.6$ Hz, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) 151.61 (d, $J = 15.5$ Hz), 147.76 (s), 147.39 (s), 139.02 (d, $J = 11.3$ Hz), 129.93 (d, $J = 15.1$ Hz), 127.89 (s), 48.27 (d, $J = 16.9$ Hz), 39.00 (d, $J = 14.2$ Hz),

25.50 (s), 13.73 (d, $J = 2.3$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 113.30 (bs), -9.57 (s), -144.98 (sept); **FD⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 276.2569 (100, $[\text{P}(\text{iPr}_2)(\text{NEt}_2)_2\text{H}]^+$), 385.0 (90, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 619.2804 (40, ber. 619.2504, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{N}(\text{iPr})_2)(\text{NEt}_2)_2)]^+$); **CHN** $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{OP}_3$ (781.23 g/mol) ber. N 10.98, C 45.52, H 6.06, gef. N 11.01, C 45.09, H 6.08.

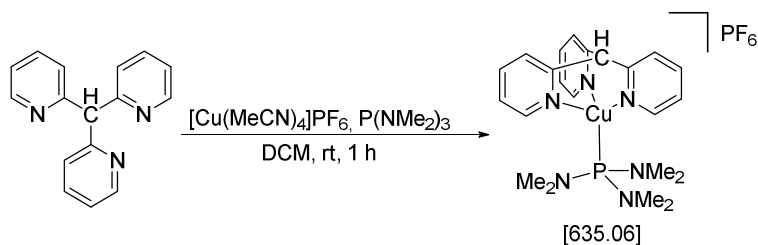
5.5.4.4.4 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{pyr})_3)]\text{PF}_6$ (NRX426)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpyo (0.18 mmol, 1 Äq.), 66 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.18 mmol, 1 Äq.) und 0.04 mL $\text{P}(\text{pyr})_3$ (0.18 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., gelblicher Feststoff; $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CDCl_3): δ (ppm) = 90.34 (bs), 15.86 (s), -141.84 (sept); **ESI⁺** (DCM/MeCN): m/z (%) = 344.3 (100, $[\text{LCu}]^+$), 384.8 (35, $[\text{LCu}(\text{MeCN})]^+$), 585.1700 (1, ber. 585.1716, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{pyr})_3)]^+$); **CHN** $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{OP}_3$ (731.08 g/mol) ber. N 11.50, C 44.36, H 4.96 %, gef. N 12.50, C 46.92, H 6.17; **Xray:** vorhanden.

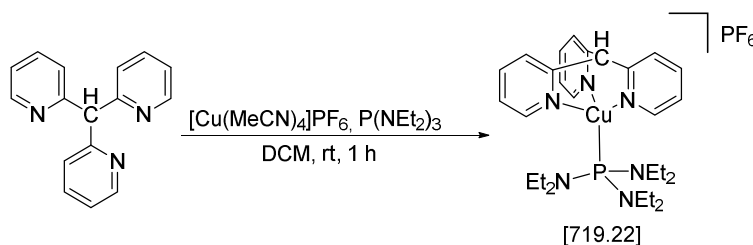
5.5.4.4.5 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{NMe}_2)_3)]\text{PF}_6$ (NRX381)



Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 0.04 mL $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

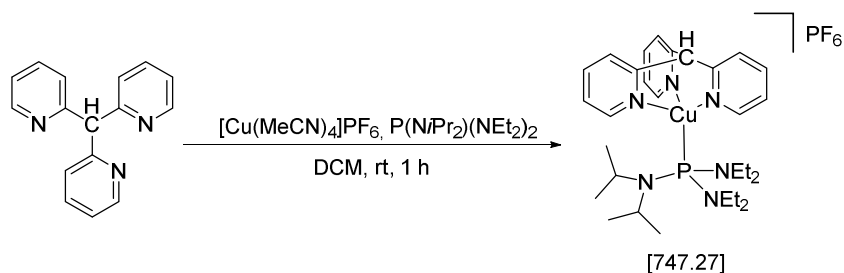
Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 8.64 (s, 3H), 7.96 – 7.77 (m, 6H), 7.38 (d, J = 5.3 Hz, 3H), 6.13 (s, 1H), 2.73 (dd, J = 10.6, 2.0 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 155.51 (s), 151.53 (s), 140.48 (s), 126.73 (s), 124.87 (s), 38.08 (d, J = 12.9 Hz); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 114.94 (bs), -144.40 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.4 (100, [LCu]⁺), 351.0 (84, [LCu(MeCN)]⁺), 473.1640 (23, ber. 473.1644, [LCu(P(NMe₂)₃)]⁺); **CHN** C₂₂H₃₁CuF₆N₆P₂ (635.06 g/mol) ber. N 13.58, C 42.69, H 5.05 %, gef. N 13.46, C 42.38, H 5.03 %.

5.5.4.4.6 Synthese von [Cu(tpym)(P(NEt₂)₃)]PF₆ (NRX392)



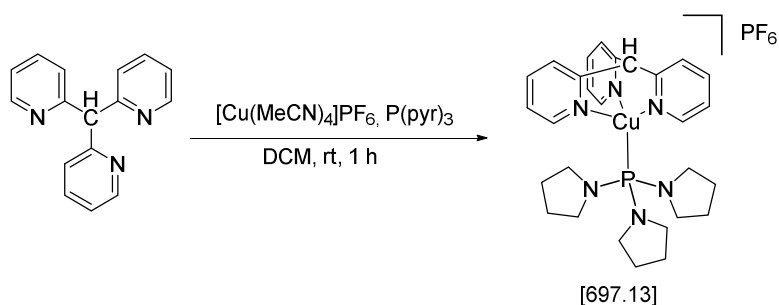
Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpymo (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 0.06 mL P(NEt₂)₃ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 8.61 (d, J = 4.3 Hz, 3H), 7.92 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 3H), 7.82 (d, J = 7.7 Hz, 3H), 7.41 (ddd, J = 7.4, 5.1, 1.2 Hz, 3H), 6.09 (s, 1H), 3.30 (dq, J = 10.1, 7.1 Hz, 12H), 1.13 (t, J = 7.1 Hz, 18H); **¹³C-NMR** (75 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 155.32 (s), 150.90 (s), 140.11 (s), 126.38 (s), 124.54 (s), 39.40 (d, J = 14.2 Hz), 13.59 (d, J = 2.7 Hz); **³¹P-NMR** (101 MHz, 300 K, CD₃CN): δ (ppm) = 112.08 (bs), -144.42 (sept); **ESI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.3 (100, [LCu]⁺), 351.0 (94, [LCu(MeCN)]⁺), 557.2582 (13, ber. 557.2577, [LCu(P(NEt₂)₃)]⁺); **CHN** C₂₂H₃₁CuF₆N₆P₂ (719.22 g/mol) ber. N 11.95, C 47.83, H 6.16 %, gef. N 11.65, C 47.46, H 6.24 %.

5.5.4.4.7 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{NEt}_2)_2)]\text{PF}_6$ (NRX402)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV7**. Es wurden 50 mg tpymo (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 0.07 mL $\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{NEt}_2)_2$ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 8.49 (d, J = 4.4 Hz, 3H), 8.10 (d, J = 7.7 Hz, 3H), 7.81 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 7.28 (t, 3H), 6.35 (s, 1H), 4.19 (d, J = 9.6 Hz, 2H), 3.46 – 3.30 (m, 4H), 3.28 – 3.14 (m, 4H), 1.39 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.14 (t, J = 6.9 Hz, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 155.92 (s), 149.77 (s), 139.89 (s), 127.50 (s), 123.88 (s), 48.46 (d, J = 16.6 Hz), 39.75 (d, J = 14.4 Hz), 26.00 (s), 14.47 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 113.49 (bs), -144.48 (sept); **FD⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 275.2637 (15, $[\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{NEt}_2)_2]^+$), 585.2894 (100, ber. 585.2896, $[\text{LCu}(\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{NEt}_2)_2)]^+$); **CHN** $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{P}_2$ (747.27 g/mol) ber. N 11.49, C 49.28, H 6.48 %, gef. N 11.29, C 49.19, H 6.47 %.

5.5.4.4.4 Synthese von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{pyr})_3)]\text{PF}_6$ (NRX425)

Die Synthese erfolgte anhand von **AAV 7**. Es wurden 50 mg tpym (0.20 mmol, 1 Äq.), 75 mg $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0.20 mmol, 1 Äq.) und 0.05 mL $\text{P}(\text{pyr})_3$ (0.20 mmol, 1 Äq.) in 7 mL DCM (abs.) eingesetzt.

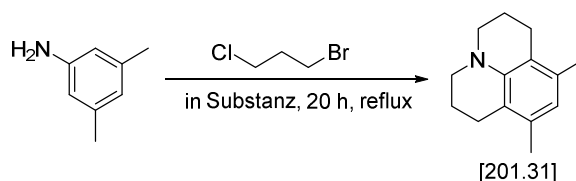
Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 8.64 (d, J = 4.5 Hz, 3H), 7.97 – 7.74 (m, 6H), 7.43 – 7.28 (m, 3H), 6.11 (s, 1H), 3.23 (s, 13H), 1.80 (s, 13H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm) = 155.56 (s), 151.46 (s), 140.39 (s), 126.69 (s), 124.81 (s), 48.15 (d, J = 11.1 Hz), 26.70 (d, J = 6.7 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, 300 K, CD_3CN): δ (ppm)

= 95.65 (bs), -141.80 (sept); **ESI**⁺ (DCM/MeCN): m/z (%) = 310.3 (100, [LCu⁺], 350.9 (32, [LCu(MeCN)]⁺), 551.2092 (1, ber. 551.2108, [LCu(P(pyr)₃)]⁺); **CHN** C₂₈H₃₇CuF₆N₆P₂ (697.13 g/mol) ber. N 12.06, C 48.24, H 5.35 %, gef. N 11.98, C 47.47, H 5.62.

5.5.5 Organische Emitter

5.5.5.1 Julolidin-Benzonitril

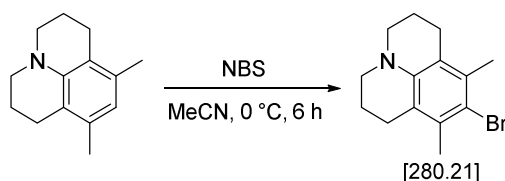
5.5.5.1.1 Synthese von 3,5-Dimethyljulolidin (NRX090)



Es wurden 4.0 mL 3,5-Dimethylanilin (32.0 mmol, 1 Äq.) und 35 mL 1-Chlor-3-Brompropan (exc.) in einem Kolben unter Schutzgas vermischt. Die Reaktionslösung wurde für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das 1-Chlor-3-Brompropan abkondensiert und der Rückstand in wässriger HCl (10%) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde mit NaOH (aq, 10%) neutralisiert und mit 3 x 50 mL Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Reste des 1-Chlor-3-Brompropan erneut abkondensiert. Der farblos bis braune Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/ Pentan 6:4). Das Produkt wurde als farbloser bis leicht gelber Feststoff erhalten. Das Produkt neigt bei Lagerung an Luft zur Oxidation. Dies ist durch eine Rotfärbung des Feststoffs erkennbar.

Ausbeute: 3.79 g (59 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 6.41 (s, 1H), 3.11 – 3.04 (m, 6H), 2.65 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 2.14 (s, 9H), 2.09 – 2.00 (m, 6H); **APCI**⁺/**HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 202.2 (100, [M+H]⁺).

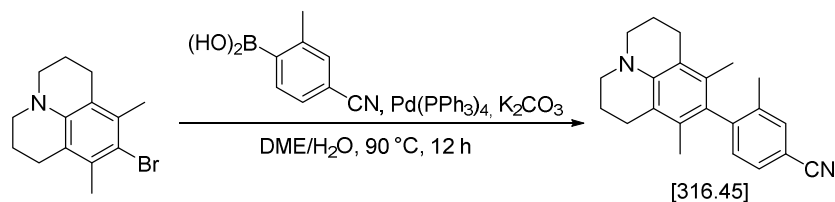
5.5.5.1.2 Synthese von 4-Brom-3,5-Dimethyljulolidin (NRX091)



Die Synthese wurde angelehnt an eine Literaturvorschrift durchgeführt.³⁷ Es wurden 3.787 g 3,5-Dimethyljulolidin (18.8 mmol, 1 Äq.) in 20 mL Acetonitril (abs.) gelöst. Parallel wurden 4.0 g *N*-Bromsuccinimid (22.0 mmol, 1.17 Äq.) in 20 mL Acetonitril (abs.) gelöst. Die NBS-Lösung wurde bei 0 °C, unter Rühren langsam zu der Julolidin-Lösung zugetropft. Dabei verfärbt sich die Lösung langsam rosa bis dunkelrot. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei RT gerührt, wobei sich die Lösung langsam von rosarot nach braungrau verfärbt. Die Reaktion wurde mit 50 mL Wasser gequenchet und dann mit 3 x 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelrot-braune Feststoff wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel 60 M/DCM). Das Produkt kommt als gelbe Lösung in der 1. Fraktion. Das erhaltene Produkt neigt bei langer Lagerung unter Luft zur Oxidation. Diese macht sich durch eine Rotverfärbung des Feststoffs bemerkbar.

Ausbeute: 4.09 g (78 %), farbloser Feststoff; ¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 3.05 (dd, *J* = 7.2, 3.8 Hz, 2H), 2.70 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.04 – 1.95 (m, 2H); APCI⁺/HRMS (DCM/MeCN): *m/z* (%) = 280.0695 (100, ber. 280.0706, [M+H]⁺).

5.5.5.1.3 Synthese von 3,5-Dimethyljulolidin-4-(3-methylbenzonitril) (NRX092)



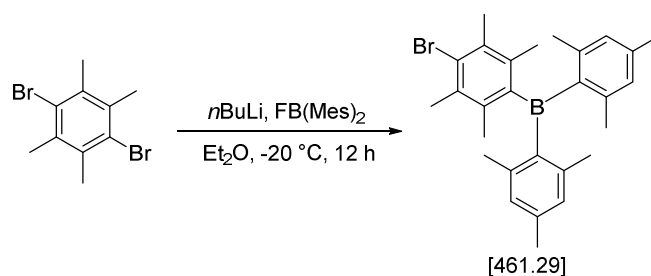
Es wurden 731 mg 4-Brom-3,5-Dimethyljulolidin (2.55 mmol, 1 Äq.), 420 mg 2-Methyl-4-cyanophenylboronsäure (2.55 mmol, 1 Äq.), 30 mg Pd(PPh₃)₄ (0.025 mmol, 10 mol%) und 353 mg K₂CO₃ (2.55 mmol, 1 Äq.) in 20 mL DME und 4 mL Wasser gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 12 h auf 90 °C unter Rühren auf Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit DCM extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan, 2. Fraktion). Das Produkt neigt, wie auch die Vorstufen zur Oxidation. Längere Lagerungen führen zu einer rötlichen Farbveränderung.

Ausbeute: 646 mg (81 %), farbloser Feststoff; ¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.55 (dd, 3H), 7.49 (dd, 3H), 7.13 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 3.10 (dt, 12H), 2.65 (t, *J* = 6.7 Hz, 14H), 2.09

– 1.97 (m, 23H), 1.70 (s, 19H); **APCI⁺/HRMS** (DCM/MeCN): m/z (%) = 317.2012 (100, ber. 317.2012, [M+H]⁺); **Xray**: vorhanden.

5.5.5.2 Julolidin-Mesitylboran

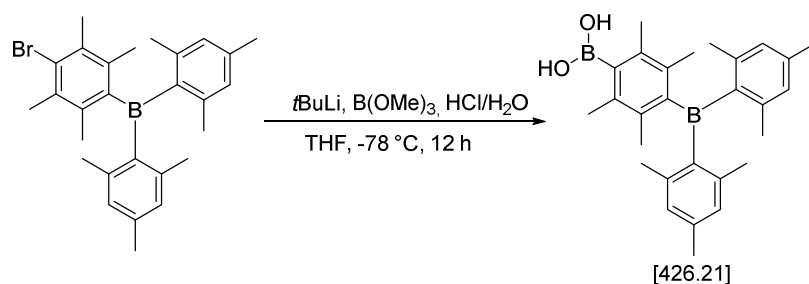
5.5.5.2.1 Synthese von (4-Bromduryl)dimesitylboran (NRX116)



Die Synthese erfolgte anhand einer Literaturvorschrift.³⁸ Es wurden 1.83 g Dibromduryol (6.27 mmol, 1 Äq.) wurde in Diethylether (abs.) vorgelegt und 2.6 mL *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 6.50 mmol, 1.04 Äq.), bei -20 °C unter Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt. Dann wurden bei 0 °C 1.68 g Dimesitylborfluorid (6.25 mmol, 1 Äq.), in 20 mL Diethylether (abs.) langsam zugegeben. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung leicht gelb. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit Wasser gequench und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde in Hexan einmal umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.22 g (77 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 6.73 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.95 (s, 6H); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 460.1825 (100, ber. 460.1937, [M]⁺).

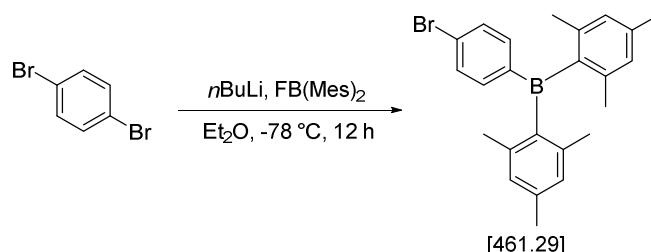
5.5.5.2.2 Synthese von (4-(Dimesitylboranyl)-2,3,5,6-tetramethylphenyl)boronsäure (NRX122)



Die Synthese erfolgte anhand einer Literaturvorschrift. Es wurden 1.50 g (4-Bromduryl)dimesitylboran (3.25 mmol, 1 Äq.) in 50 mL THF (abs.) gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei -78 °C unter Rühren 3.90 mL *n*BuLi-Lösung (1.83 M in Pentan, 2.2 Äq.) langsam zugetropft. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung nach orangerot. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und dann 3.70 mL Trimethylborat (32.53 mmol, 10 Äq.) zugegeben, wobei sich die Lösung wieder entfärbt. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit Wasser gequencht und die wässrige Phase mit 3 x 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (erst Pentan, dann DCM). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 873 mg (63 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 6.73 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.95 (s, 6H); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 460.1825 (100, ber. 460.1937, [M]⁺).

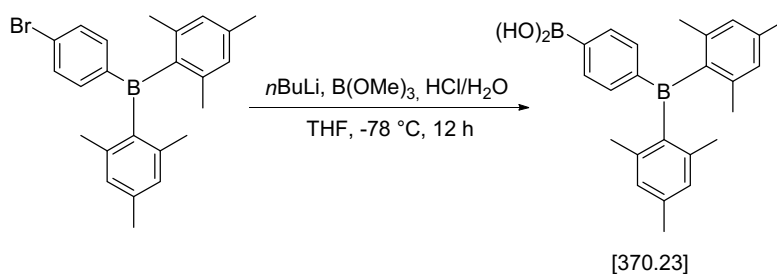
5.5.5.2.3 Synthese von (4-Bromphenyl)dimesitylboran (NRX128)



Die Synthese erfolgte anhand einer Literaturvorschrift.³⁹ Es wurden 10 g 1,4-Dibrombenzol (42.4 mmol, 1 Äq.) in 20 mL Et₂O (abs.) vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Es wurden 17 mL einer *n*-Buthyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan, 43 mmol, 1.05 Äq.) langsam zugetropft bei -78 °C. Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt und dann wieder auf -78 °C abgekühlt. Es wurden 1.2 g Dimesitylborfluorid (43 mmol, 1.05 Äq.) in 5 mL Et₂O gelöst und langsam zugetropft bei -78 °C. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann mit 10 mL Wasser gequencht. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit EtOAc, Trocknen der vereinten organischen Phasen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Das Produkt wurde nach Umkristallisieren in *n*-Pentan als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 790 mg (46 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.52 – 7.43 (m, 2H), 7.40 – 7.31 (m, 2H), 6.82 (s, 4H), 2.31 (s, 6H), 1.99 (s, 12H).

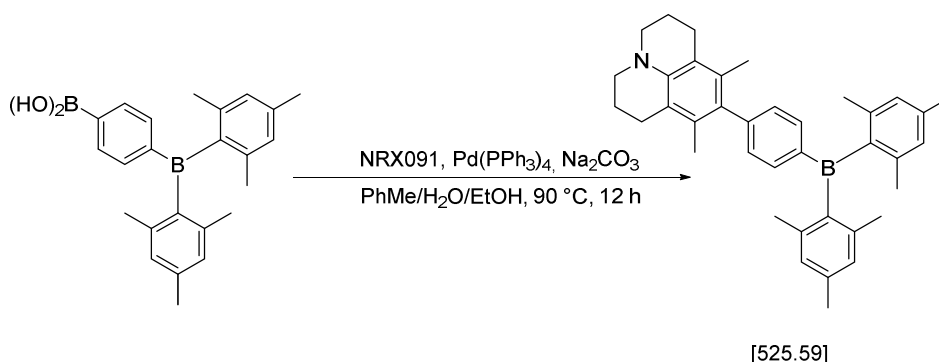
5.5.5.2.4 Synthese von (4-Phenylboronsäure)dimesitylboran (NRX133)



Die Synthese erfolgte anhand einer Literaturvorschrift.⁴⁰ Es wurden 790 mg (4-Bromphenyl)dimesitylboran (1.94 mmol, 1 Äq.) in 40 mL THF (abs.) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurden langsam 0.8 mL einer *n*-Buthyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan, 2.00 mmol, 1.05 Äq.) zugetropft. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung rötlich. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wurde ein 6facher Überschuss B(OMe)₃ langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf RT aufgetaut und mit konz. HCl hydrolisiert. Eine Aufarbeitung durch Extraktion mit EtOAc, Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck führte zu dem Produkt als farblosem Feststoff.

Ausbeute: quant., farbloser Feststoff; ¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.84 (s, 4H), 2.32 (s, 6H), 2.01 (s, 12H).

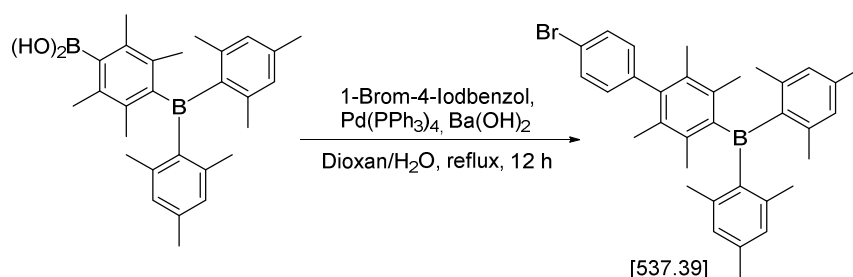
5.5.5.2.5 Synthese von 3,5-Dimethyljulolidin-4-(4-dimesitylboranylbenzol) (NRX145)



Es wurden 100 mg (4-Phenylboronsäure)dimesitylboran (0.27 mmol, 1 Äq.), 76 mg 3,5-Dimethyl-4-Bromjulolidin (0.27 mmol, 1 Äq.) und 29 mg Na₂CO₃ (0.28 mmol, 1.05 Äq.) in einem Lösungsmittelgemisch von PhMe/H₂O/EtOH 6:2:3 mL gelöst. Parallel wurden 3 mg Pd(PPh₃)₄ (1 mol%) in 5 mL PhMe gelöst und langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h auf 90 °C erhitzt. Nach 12 h wurde die Reaktionsmischung mit 20 mL Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produktgemisch mit *n*-Pentan säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel 60 nm). Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 61 mg (43 %), gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.51 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.83 (s, 2H), 3.15 – 3.02 (m, 2H), 2.67 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.04 (d, J = 9.5 Hz, 8H), 1.83 (s, 3H); **ESI⁺**(DCM/MeCN): m/z (%) = 525.6 (100, ber. 525.59, [M+H]⁺); **CHN** C₃₈H₄₄BN (525.59 g/mol) ber. N 2.67, C 86.84, H 8.44 %, gef. N 2.58, C 84.62, H 8.09 **Xray**: vorhanden.

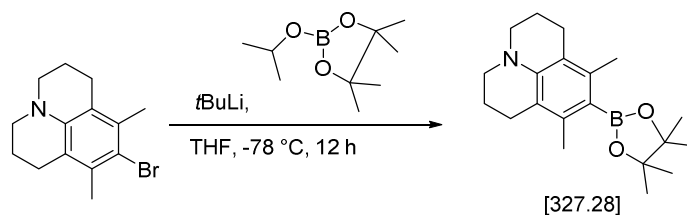
5.5.5.2.6 Synthese von (1-Bromphenyl-4-dimesitylboranyl)durol (NRX226)



Es wurden 500 mg (4-Durylboronsäure)dimesitylboran (1.17 mmol, 1 Äq.), 373 mg 1-Brom-4-Iodbenzol (1.32 mmol, 1.1 Äq.), 757 mg Ba(OH)₂ (2.40 mmol, 2.2 Äq.) und 28 mg Pd(PPh₃)₄ (5 mol%) in einem Lösungsmittelgemisch 1,4-Dioxan/H₂O 3:1 mL für 12 h auf Rückfluss erhitzt. Nach 12 h erfolgte die Aufarbeitung durch Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und säulenchromatographische Reinigung mit *n*-Pentan (Silicagel 60 nm). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 61 mg (43 %), gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.54 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.75 (s, 4H), 2.27 (s, 6H), 2.01 (s, 12H), 1.98 (s, 6H), 1.80 (s, 6H); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 355.8235 (100, ber. 355.8234, [M]⁺).

5.5.5.2.7 Synthese von 3,5-Dimethyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)julolidin (NRX248)

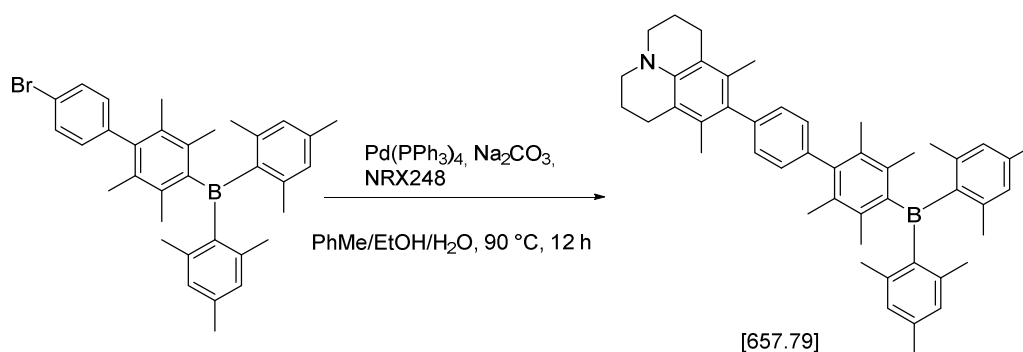


Es wurden 500 mg 3,5-Dimethyl-4-bromjulolidin (1.78 mmol, 1 Äq.) in 30 mL THF (abs.) gelöst und auf -78 °C gebracht. 2.25 mL einer *t*-Butyllithium-Lösung (1.83 M in Pentan, 3.92 mmol, 2.2 Äq.) wurden langsam bei -78 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei dieser

Temperatur gerührt. Dann wurden 1.8 mL Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (Überschuss) vorsichtig zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT aufgetaut. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit Et₂O gegen Wasser, Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Das Produkt wurde durch säulenchromatographische Reinigung mit *n*-Pentan (Silicagel 60 nm) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 444 mg (76 %), farbloser Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 3.15 – 2.93 (m, 4H), 2.69 – 2.50 (m, 4H), 2.19 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.99 (d, J = 5.3 Hz, 4H), 1.36 (s, 12H), 1.28 (s, 6H); **FD⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 327.2355 (100, ber. 327.2373, [M]⁺).

5.5.5.2.8 Synthese von 3,5-Dimethyljulolidin-4-benzol-(4-dimesitylboranyldurol) (NRX274)



Es wurden 444 mg 3,5-Dimethyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)julolidin (1.36 mmol, 1.5 Äq.), 431 mg Na₂CO₃ (4.07 mmol, 4.5 Äq.) und 79 mg Pd(PPh₃)₄ (5 mol%) in einem Lösungsmittelgemisch PhMe/EtOH/H₂O 12:5:2 mL gelöst. Parallel wurden 481 mg (1-Bromphenyl-4dimesitylboranyl)durol (0.89 mmol, 1 Äq.) in PhMe gelöst und langsam zu der Reaktionslösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dann für 12 h bei 90 °C gerührt. Nach 12 h wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt, und mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit konz. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Eine säulenchromatographische Aufreinigung mit *n*-Pentan (Silicagel 60 nm) führte zu dem Produkt als gelbem Feststoff.

Ausbeute: 61 mg (27 %), gelber Feststoff; **¹H-NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ (ppm) = 7.13 (s, 4H), 6.76 (s, 4H), 3.12 (s, 4H), 2.72 (s, 4H), 2.28 (s, 6H), 2.04 (s, 12H), 1.99 (s, 6H), 1.91 (s, 6H), 1.89 (s, 6H); **ESI⁺/HRMS** (DCM): m/z (%) = 654.4263 (100, ber. 654.4274, [M]⁺).

5.6 Literaturverzeichnis

- (1) Armarego, W. L. F. *Purification of laboratory chemicals*, 7th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, Waltham, MA, **2013**.
- (2) Menger, F. M.; Azov, V. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (37), 11159–11166.
- (3) Back, T. G.; Collins, S.; Krishna, M. V.; Law, K. W. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (19), 4258–4264.
- (4) Reddy, A. C. S.; Choutipalli, V. S. K.; Ghorai, J.; Subramanian, V.; Anbarasan, P. *ACS Catal.* **2017**, *7* (9), 6283–6288.
- (5) Qin, G.; Li, L.; Li, J.; Huang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (39), 12490–12493.
- (6) Jia, Y.; Tang, X.; Cai, G.; Jia, R.; Wang, B.; Miao, Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (21), 4720–4725.
- (7) Schweizer, S.; Becht, J.-M.; Le Drian, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349* (7), 1150–1158.
- (8) Wucher, P.; Schwaderer, J. B.; Mecking, S. *ACS Catal.* **2014**, *4* (8), 2672–2679.
- (9) Oldenhof, S.; Lutz, M.; Bruin, B. de; Ivar van der Vlugt, Jarl; Reek, J. N. H. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 1027–1034.
- (10) van der Knaap, T.; Klebach, T.; Visser, F.; Bickelhaupt, F.; Ros, P.; Baerends, E. J.; Stam, C. H.; Konijn, M. *Tetrahedron* **1984**, *40* (4), 765–776.
- (11) Montiel-Palma, V.; Muñoz-Hernández, M. A.; Cuevas-Chávez, C. A.; Vendier, L.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. *Inorg Chem* **2013**, *52* (17), 9798–9806.
- (12) Noël-Duchesneau, L.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Labande, A.; César, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (10), 1752–1758.
- (13) Pigorsch, A.; Köckerling, M. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16* (8), 4240–4246.
- (14) Chau, N. T. T.; Meyer, M.; Komagawa, S.; Chevallier, F.; Fort, Y.; Uchiyama, M.; Mongin, F.; Gros, P. C. *Chemistry* **2010**, *16* (41), 12425–12433.
- (15) Muller, A.; Otto, S.; Roodt, A. *Dalton Trans* **2008**, *5*, 650–657.
- (16) Gouesnard, J.-P.; Dorie, J.; Martin, G. J. *Can. J. Chem.* **1980**, *58* (13), 1295–1304.
- (17) *OPUS 6.5*; BRUKER OPTICS: Ettlingen, 2009.
- (18) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.;

- Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*; Wallingford, USA, 2009.
- (19) Neese, F. *WTREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2 (1), 73–78.
- (20) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (21) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (7), 1396.
- (22) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (18), 3297–3305.
- (23) Andrienko, G. A. *Chemcraft 1.8*.
- (24) Rau, N. *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Master Thesis, Philipps-Universität, Marburg, **2014**.
- (25) Reißmann, M.; Schäfer, A.; Jung, S.; Müller, T. *Organometallics* **2013**, 32 (22), 6736–6744.
- (26) Xu, W.; Yoshikai, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, 53 (51), 14166–14170.
- (27) Minato, A.; Tamao, K.; Hayashi, T.; Suzuki, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Letters* **1980**, 21 (9), 845–848.
- (28) Barnes, N. A.; Flower, K. R.; Godfrey, S. M.; Hurst, P. A.; Khan, R. Z.; Pritchard, R. G. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, 12 (12), 4240.
- (29) Keene, F. R.; Snow, M. R.; Stephenson, P. J.; Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (12), 2040–2045.
- (30) Gneuß, T. *Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden - Emitter für den roten bis blauen Farbbereich*, Dissertation, Philipps-Universität, Marburg, **2015**.
- (31) Santoro, A.; Sambigao, C.; McGowan, P. C.; Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (3), 1060–1069.
- (32) Gneuß, T.; Leitl, M. J.; Finger, L. H.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (46), 20045–20055.
- (33) Gneuß, T.; Leitl, M. J.; Finger, L. H.; Rau, N.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (18), 8506–8520.
- (34) Reetz, M. T.; Demuth, R.; Goddard, R. *Tetrahedron Letters* **1998**, 39 (39), 7089–7092.
- (35) Maercker, A.; Stötzl, R. J. *Organomet. Chem.* **1984**, 273 (3), C57–C63.
- (36) Spasyuk, D. M.; Carpenter, S. H.; Kefalidis, C. E.; Piers, W. E.; Neidig, M. L.; Maron, L. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (9), 5939–5944.
- (37) Zysman-Colman, E.; Arias, K.; Siegel, J. S. *Can. J. Chem.* **2009**, 87 (2), 440–447.

- (38) Yamaguchi, S.; Shirasaka, T.; Tamao, K. *Org. Lett.* **2000**, 2 (26), 4129–4132.
- (39) Bonn, A. G.; Wenger, O. S. *J. Org. Chem.* **2015**, 80 (8), 4097–4107.
- (40) Chen, L.; Lin, G.; Peng, H.; Nie, H.; Zhuang, Z.; Shen, P.; Ding, S.; Huang, D.; Hu, R.; Chen, S.; Huang, F.; Qin, A.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (23), 5241–5247.

6

KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

6.1 Inhaltsverzeichnis

6	KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG	405
6.1	Inhaltsverzeichnis	405
6.2	Allgemeine Informationen.....	407
6.2.1	Datensammlung	407
6.2.2	Strukturlösung und Verfeinerung	407
6.2.3	Datenblätter und Strukturen	408
6.3	Eigene Strukturen.....	411
6.4	Strukturen für Eduard Baal	465
6.5	Strukturen für weitere Personen	468
6.6	Literaturverzeichnis	473

6

KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

6.2 Allgemeine Informationen

Im Rahmen dieser Promotion wurden neben den eigenen Kristallstrukturen auch Strukturen anderer Mitarbeiter, sowie der betreuten Bachelor-Arbeiten gelöst und verfeinert. Im Folgenden sind die gelösten Strukturen, durch eine Abbildung, sowie deren wichtigsten kristallographischen Kenngrößen und deren fraktionellen Atomkoordinaten, ausgenommen H-Atome, aufgeführt.

6.2.1 Datensammlung

Die Präparation der Proben, deren Vermessung und die Bereitstellung der Datensammlung wurden durch die Mitarbeiter der Serviceabteilung für Röntgenkristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg (Dr. Klaus Harms, Michael Marsch und Radostan Riedel) übernommen. Dazu wurden Diffraktometer des Typs BRUKER D8 Quest oder STOE StadiVari verwendet. Die Zellbestimmung, Datenintegration und -Reduktion erfolgten mit den jeweiligen Programmen der Hersteller (X-Area, X-Red bzw. APEX2, SAINT).

6.2.2 Strukturlösung und Verfeinerung

Die Lösung der Strukturen wurde mit SIR-2011¹, SHELXS² oder SHELXT³ und die Verfeinerung mit SHELXL³ oder shelXle⁴ erreicht. Für die Visualisierung wurde innerhalb des Programmpakets WinGX⁵ mit Ortep-3⁵ und Mercury⁶ gearbeitet. Zur Validierung der Strukturlösung wurde PLATON⁷ verwendet.

6.2.3 Datenblätter und Strukturen

Die Abbildungen der Strukturen wurden mit Diamond 4.0⁸ erstellt und bearbeitet. Sie zeigen die Molekülstruktur im ORTEP-Stil. Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind, bis auf wenige Ausnahmen nicht abgebildet. Nichtkoordinierende Lösungsmittel sind, für eine bessere Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die farbliche Einordnung der unterschiedlichen Elemente ist anhand der folgenden Tabelle erfolgt.

H								He
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Fe	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Rh	Ru	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Ir	Os	Pt	Au	Hg

Unterhalb des Strukturbildes findet sich eine tabellarische Auflistung der wichtigsten kristallographischen Kenngrößen gemäß der folgenden Einordnung.

Kristalldaten		
Summenformel	M , molare Masse	Kristallsystem, Raumgruppe
Kantenlängen der Elementarzelle: a, b, c		
Winkel der Elementarzelle: α, β, γ		
V , Zellvolumen	Z , Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle	$F(000)$, Zahl der Elektronen pro Elementarzelle
D_{calc} , berechnete Dichte	μ , Absorptionskoeffizient	
Kristallfarbe und -form	Kristallgröße	

Datensammlung

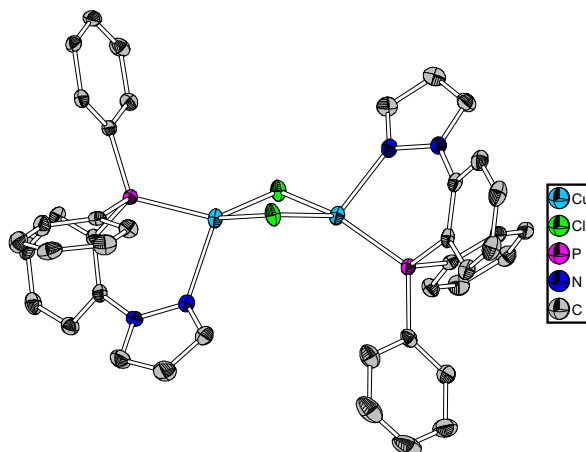
Diffraktometer	T , Messtemperatur	Λ , Wellenlänge der Strahlung
Minimale und maximale Millerindizes (h, k, l) der gemessenen Reflexe		
Zahl der gemessenen Reflexe	Zahl der unabhängigen Reflexe	Zahl der Reflexe mit signifikanter Intensität (größer als die zweifache Standardabweichung, $I > 2\sigma(I)$)
Θ , Winkelbereich der gemessenen Reflexe	R_{int} , Zuverlässigkeitsfaktor bzgl. der Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe	C (25.00°), Vollständigkeit der Reflexe bis $\theta = 25^\circ$
Art der Absorptionskorrektur	Minimale Transmission gemäß Absorptionskorrektur	Maximale Transmission gemäß Absorptionskorrektur

Verfeinerung

Zahl der für die Verfeinerung verwendeten Reflexe	Zahl der verwendeten Restraints	Zahl der verfeinerten Parameter
SHELXL Version	Finales Maximalverhältnis der Änderung im letzten Verfeinerungszyklus zur Standardabweichung	
$R_1(I > 2\sigma(I))$, konventioneller Zuverlässigkeitsfaktor für Reflexe mit signifikanter Intensität	$wR_2(I > 2\sigma(I))$, gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor, für Reflexe mit signifikanter Intensität	
R_1 (all), konventioneller Zuverlässigkeitsfaktor für alle Reflexe	wR_2 (all), gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für alle Reflexe	GoF (S), Gütefaktor S für alle Reflexe
$\Delta\rho_{\text{min}}$, finale, minimale Differenzelektronendichte	$\Delta\rho_{\text{max}}$, finale, maximale Differenzelektronendichte	

6.3 Eigene Strukturen

6.3.1 $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2 \cdot \text{MeCN}$ (*butterfly core* – Struktur, NRX007)



Kristalldaten

C44 H37 Cl2 Cu2 N5 P2

 $a = 13.666(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 8010(4) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.486 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 895.70 \text{ g/mol}$ $b = 21.236(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 1.315 \text{ mm}^{-1}$ $0.319 \cdot 0.186 \cdot 0.076 \text{ mm}^3$ orthorhombic, $Pbca$ $c = 27.601(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3664$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -17 \text{ bis } 17$

143931 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.306 \text{ bis } 27.190^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -27 \text{ bis } 27$

8892 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0576$ $T_{\text{min}} = 0.6639$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -34 \text{ bis } 35$ 7285 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

8892 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014

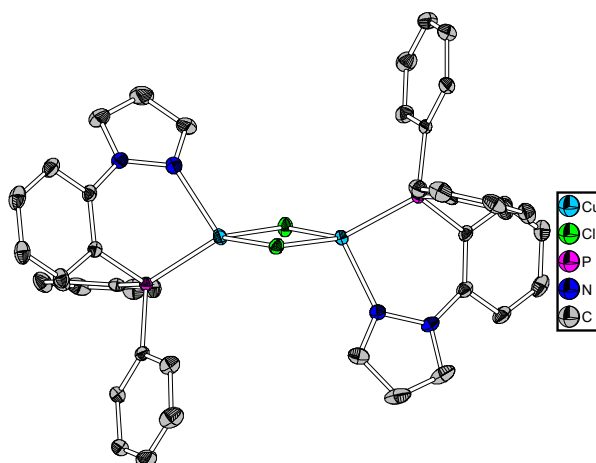
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0279$ $R_1 (\text{all}) = 0.0424$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.320 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0626$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0683$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.392 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

497 Parameter

GoF (S) = 1.050

6.3.2 $[\text{CuCl}(\text{H}_3\text{pzPPh}_2)]_2$ (*diamond core* – Struktur, NRX189)**Kristalldaten**

C42 H34 Cl2 Cu2 N4 P2

 $a = 8.7656(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1934.11(15) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.468 \text{ g/cm}^3$

clear yellow block

 $M = 854.65 \text{ g/mol}$ $b = 17.3929(8) \text{ \AA}$ $\beta = 103.831(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.357 \text{ mm}^{-1}$ $0.606 \cdot 0.258 \cdot 0.167 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1$ $c = 13.0649(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 872$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -12$ bis 12

66900 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.342$ bis 32.189°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -26$ bis 25

12029 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0351$ $T_{\text{min}} = 0.81$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -19$ bis 1910640 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.91$ **Verfeinerung**

12029 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0283$ $R_1 (\text{all}) = 0.0389$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.452 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

1 Restraints

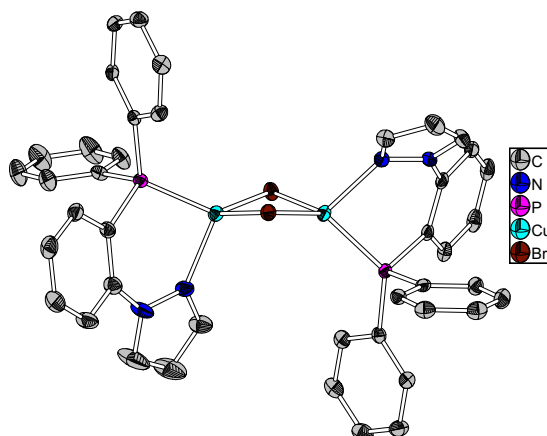
bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0810$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0888$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.411 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

470 Parameter

GoF (S) = 0.688

Kommentar

Geringer GoF beruht auf schlechter Streuung des Kristalls. Die Kristallzucht erfolgte aus einem Gemisch von Dichlormethan/Diethylether.

6.3.3 [CuBr(H₃pzPPh₂)]₂ · 2.5 MeCN (NRM080)**Kristalldaten**C₄₇ H_{41.5} Br₂ Cu₂ N_{6.5} P₂ $a = 36.6917(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 8982.2(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.547 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 1046.20 \text{ g/mol}$ $b = 13.6388(4) \text{ \AA}$ $\beta = 121.4370(10)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 2.839 \text{ mm}^{-1}$ $0.170 \cdot 0.150 \cdot 0.150 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/c$ $c = 21.0368(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 4216$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -48$ bis 48

130930 gemessene Reflexe

 $\theta = 1.940$ bis 27.969°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -17$ bis 17

10790 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0569$ $T_{\text{min}} = 0.6508$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -27$ bis 27 8906 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7456$ **Verfeinerung**

10790 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2013

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0289$ $R_1(\text{all}) = 0.0447$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.577 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

15 Restraints

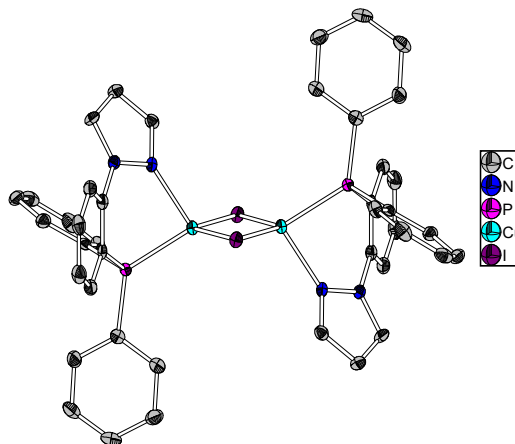
bis $\chi = 0.001$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0667$ $wR_2(\text{all}) = 0.0768$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.132 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

549 Parameter

GoF (S) = 1.123

Kommentar

Die Verbindung wurde bereits veröffentlicht: N. Rau, *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Masterarbeit, **2014**, Philipps-Universität Marburg.

6.3.4 [CuI(H₃pzPPh₂)]₂ · 1 CH₂Cl₂ (NRM076)**Kristalldaten**C₄₅H_{40.88}Cl_{2.56}Cu₂I₂N₄P₂ $a = 9.5951(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 100.457(2)^\circ$ $V = 2252.5(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.728 \text{ g/cm}^3$

colourless needle

 $M = 1172.22 \text{ g/mol}$ $b = 14.7708(7) \text{ \AA}$ $\beta = 91.403(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 2.575 \text{ mm}^{-1}$ $0.400 \cdot 0.060 \cdot 0.030 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 16.2006(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.417(2)^\circ$ $F(000) = 1154$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -12$ bis 12

49227 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.128$ bis 27.165°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -16$ bis 18

9997 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0591$ $T_{\text{min}} = 0.6720$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -20$ bis 20 8016 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7455$ **Verfeinerung**

9997 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2013

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0289$ $R_1 (\text{all}) = 0.0458$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.713 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

6 Restraints

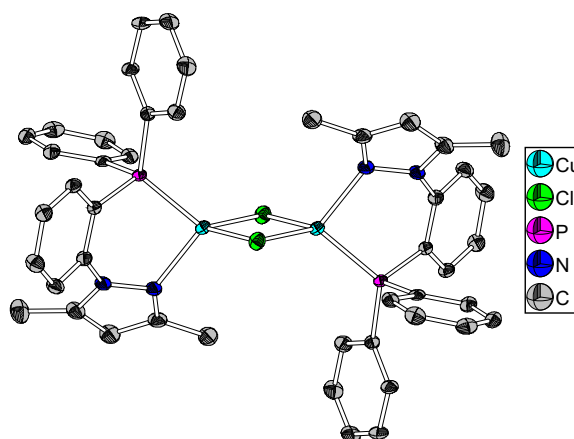
bis $\chi = 0.003$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0627$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0700$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.963 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

535 Parameter

GoF (S) = 1.056

Kommentar

Die Verbindung wurde bereits veröffentlicht: N. Rau, *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Masterarbeit, **2014**, Philipps-Universität Marburg.

6.3.5 [CuCl(Me₂pzPPh₂)]₂ · 2 MeCN (NRM063)**Kristalldaten**C₅₀ H₄₈ Cl₂ Cu₂ N₆ P₂ $a = 9.1127(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.700(2)^\circ$ $V = 1156.15(14) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.426 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 992.92 \text{ g/mol}$ $b = 10.4016(7) \text{ \AA}$ $\beta = 71.496(2)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 1.141 \text{ mm}^{-1}$ $0.199 \cdot 0.131 \cdot 0.093 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 13.5540(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 78.818(2)^\circ$ $F(000) = 464$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -11 \text{ bis } 11$

20683 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.286 \text{ bis } 27.264^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -13 \text{ bis } 13$

5119 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0473$ $T_{\text{min}} = 0.65$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -17 \text{ bis } 17$ 4410 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.998$ $T_{\text{max}} = 0.90$ **Verfeinerung**

5119 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0462$ $R_1 (\text{all}) = 0.0547$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.117 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

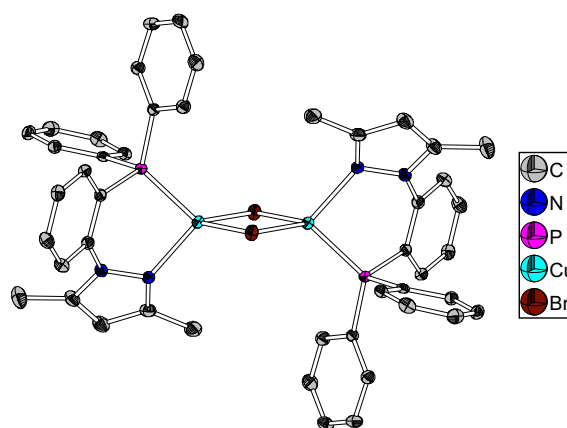
bis $\chi = 0.008$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1327$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1476$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.266 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

283 Parameter

GoF (S) = 0.623

Kommentar

Die Verbindung wurde bereits veröffentlicht: N. Rau, *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Masterarbeit, **2014**, Philipps-Universität Marburg.

6.3.6 $[\text{CuBr}(\text{Me}_2\text{pzPPh}_2)]_2 \cdot \text{MeCN}$ (NRM049)**Kristalldaten**

C50 H48 Br2 Cu2 N6 P2

 $a = 9.2034(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.073(2)^\circ$ $V = 1163.41(12) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.544 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 1081.78 \text{ g/mol}$ $b = 10.3705(6) \text{ \AA}$ $\beta = 72.563(2)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 2.742 \text{ mm}^{-1}$ $0.270 \cdot 0.160 \cdot 0.120 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 13.4997(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 79.322(2)^\circ$ $F(000) = 548$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -12$ bis 12

41297 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.332$ bis 27.938°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -13$ bis 12

5570 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0415$ $T_{\text{min}} = 0.6225$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -17$ bis 174780 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.998$ $T_{\text{max}} = 0.7456$ **Verfeinerung**

5570 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2013

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0246$ $R_1 (\text{all}) = 0.0349$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.311 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

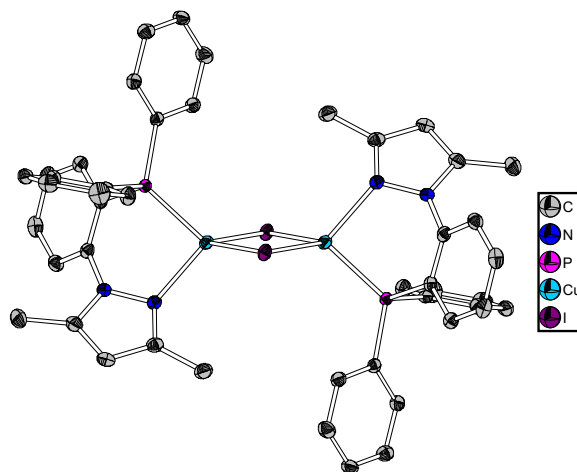
bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0509$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0542$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.381 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

283 Parameter

GoF (S) = 1.037

Kommentar

Die Verbindung wurde bereits veröffentlicht: N. Rau, *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Masterarbeit, **2014**, Philipps-Universität Marburg.

6.3.7 [CuI(Me₂pzPPh₂)]₂ · 4 MeCN (NRM048)**Kristalldaten**C₅₄ H₅₄ Cu₂ I₂ N₈ P₂ $a = 10.5021(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.287(2)^\circ$ $V = 1302.34(8) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.604 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 1257.89 \text{ g/mol}$ $b = 11.1818(4) \text{ \AA}$ $\beta = 96.9770(10)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 2.108 \text{ mm}^{-1}$ $0.380 \cdot 0.160 \cdot 0.130 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 13.2788(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 115.1160(10)^\circ$ $F(000) = 628$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -13 \text{ bis } 13$

26382 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.165 \text{ bis } 27.180^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -14 \text{ bis } 14$

5763 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0460$ $T_{\text{min}} = 0.5776$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -17 \text{ bis } 17$ 5148 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7455$ **Verfeinerung**

5763 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2013

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0232$ $R_1(\text{all}) = 0.0300$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.802 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

8 Restraints

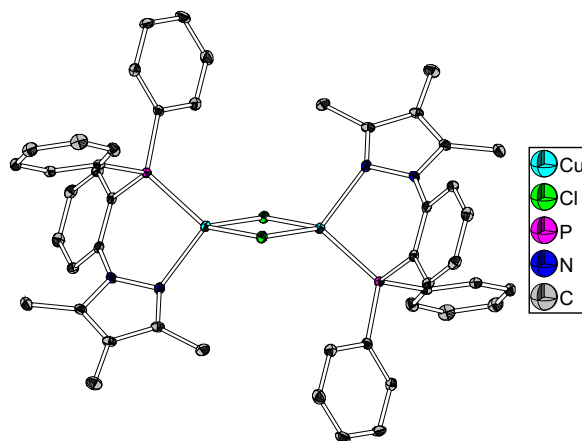
bis $\chi = 0.000$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0610$ $wR_2(\text{all}) = 0.0782$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.842 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

340 Parameter

GoF (S) = 1.216

Kommentar

Die Verbindung wurde bereits veröffentlicht: N. Rau, *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Masterarbeit, **2014**, Philipps-Universität Marburg.

6.3.8 [CuCl(Me₃pzPPh₂)]₂ (NRX260Cl)**Kristalldaten**C₄₈ H₄₆ Cu₂ Cl₂ N₄ P₂ $a = 10.8266(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2117.60(14) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.472 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 938.85 \text{ g/mol}$ $b = 14.9664(6) \text{ \AA}$ $\beta = 107.8550(10)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.246 \text{ mm}^{-1}$ $0.301 \cdot 0.250 \cdot 0.218 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 13.7301(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 968$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -15 \text{ bis } 15$

28490 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.400 \text{ bis } 31.824^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -20 \text{ bis } 22$

6236 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0409$ $T_{\text{min}} = 0.6951$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -18 \text{ bis } 20$ 4933 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7463$ **Verfeinerung**

6236 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

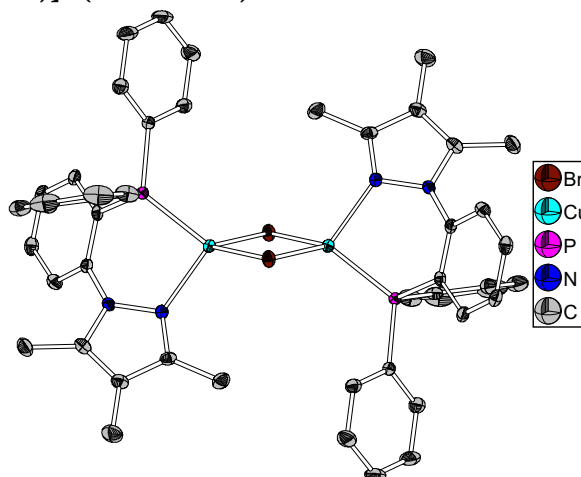
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0366$ $R_1 (\text{all}) = 0.0580$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.483 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0657$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0716$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.443 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

265 Parameter

GoF (S) = 1.011

6.3.9 [CuBr(Me₃pzPPh₂)]₂ (NRX260Br)**Kristalldaten**C₄₈ H₄₆ Cu₂ Br₂ N₄ P₂ $a = 9.5432(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 94.5330(10)^\circ$ $V = 1096.49(8) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.556 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 1027.75 \text{ g/mol}$ $b = 10.8363(5) \text{ \AA}$ $\beta = 97.9220(10)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 2.904 \text{ mm}^{-1}$ $0.127 \cdot 0.124 \cdot 0.085 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 11.4355(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 109.1760(10)^\circ$ $F(000) = 520$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -13 \text{ bis } 12$

36659 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.294 \text{ bis } 30.839^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 15$

6417 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0462$ $T_{\text{min}} = 0.6907$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -13 \text{ bis } 16$ 5047 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7461$ **Verfeinerung**

6417 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

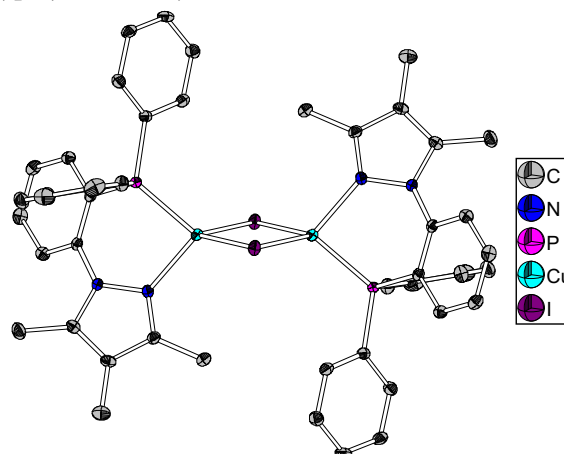
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0420$ $R_1(\text{all}) = 0.0669$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.544 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0714$ $wR_2(\text{all}) = 0.0762$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.550 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

265 Parameter

GoF (S) = 1.163

6.3.10 [CuI(Me₃pzPPh₂)]₂ (NRM078)**Kristalldaten**C₄₈ H₄₆ Cu₂ I₂ N₄ P₂ $a = 13.9419(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2178.40(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.710 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 1121.71 \text{ g/mol}$ $b = 14.9941(7) \text{ \AA}$ $\beta = 107.633(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 2.506 \text{ mm}^{-1}$ $0.100 \cdot 0.070 \cdot 0.040 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 10.9344(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1112$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -17$ bis 17

20732 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.380$ bis 27.141°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -19$ bis 19

4797 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0390$ $T_{\text{min}} = 0.7073$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -13$ bis 14 4025 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.998$ $T_{\text{max}} = 0.7455$ **Verfeinerung**

4797 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2013

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0231$ $R_1 (\text{all}) = 0.0346$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.384 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

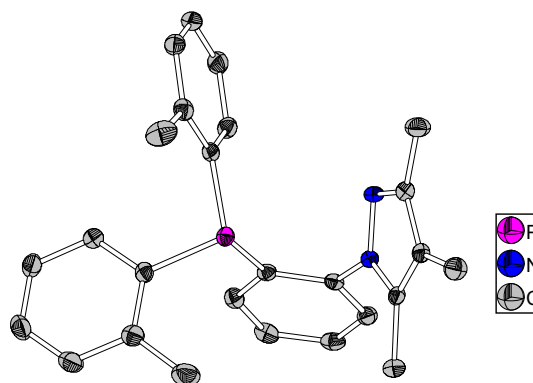
bis $\chi = 0.013$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0471$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0504$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.489 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

265 Parameter

GoF (S) = 1.037

Kommentar

Die Verbindung wurde bereits veröffentlicht: N. Rau, *Neuartige Cu(I)-Lumineszenz-Emitter mit N,P-Chelatliganden auf Basis von 1-Phenyl-1H-pyrazol-phosphanen*, Masterarbeit, **2014**, Philipps-Universität Marburg.

6.3.11 3,4,5-Trimethyl-1*H*-pyrazolylphenyl-di(2-methylphenyl)phosphan (NRX312)**Kristalldaten**C₂₆ H₂₇ N₂ P $a = 35.7119(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 4310.2(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.228 \text{ g/cm}^3$

white block

 $M = 398.46 \text{ g/mol}$ $b = 7.1132(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90.778(2)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.142 \text{ mm}^{-1}$ $0.313 \cdot 0.221 \cdot 0.140 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/c$ $c = 16.9690(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1696$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -46 \text{ bis } 46$

29671 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.281 \text{ bis } 27.777^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -9 \text{ bis } 9$

5071 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0384$ $T_{\text{min}} = 0.7159$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -22 \text{ bis } 20$ 4174 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7456$ **Verfeinerung**

5071 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

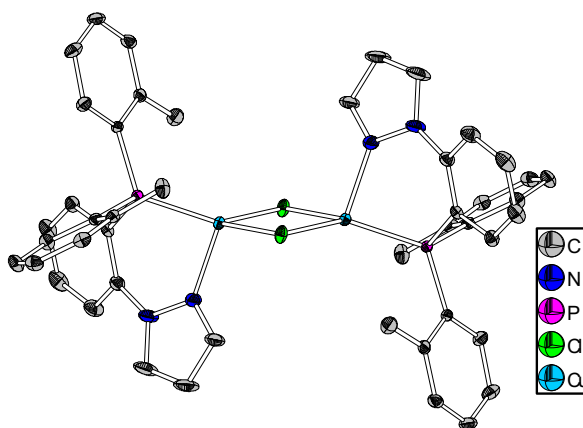
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0411$ $R_1 (\text{all}) = 0.0556$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.335 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0913$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0974$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.339 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

268 Parameter

GoF (S) = 1.030

6.3.12 [CuCl(H₃pzPTol)₂] (NRX289)**Kristalldaten**C₂₃ H₂₁ Cl Cu N₂ P $a = 8.8011(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2088.57(13) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.448 \text{ g/cm}^3$

clear light green block

 $M = 455.38 \text{ g/mol}$ $b = 10.6506(4) \text{ \AA}$ $\beta = 96.0310(10)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.261 \text{ mm}^{-1}$ $0.215 \cdot 0.202 \cdot 0.161 \text{ mm}^3$ Monoclinic, $P2_1/n$ $c = 22.4052(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 936$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -12 \text{ bis } 12$

79648 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.409 \text{ bis } 31.916^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 15$

6553 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0839$ $T_{\text{min}} = 0.7162$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -33 \text{ bis } 27$ 5207 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7463$ **Verfeinerung**

6553 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

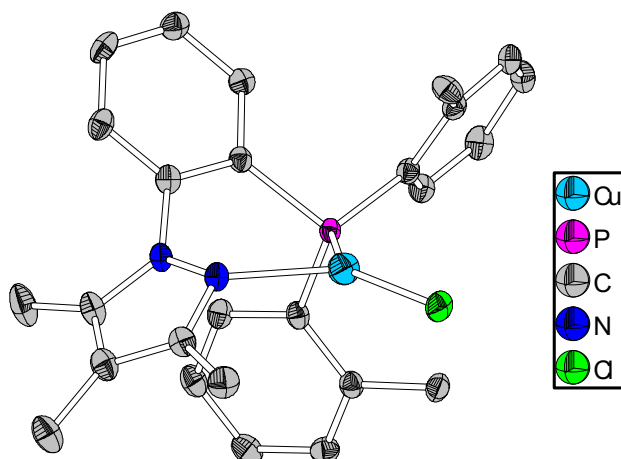
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0338$ $R_1 (\text{all}) = 0.0531$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.377 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

294 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0619$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0663$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.433 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

283 Parameter

GoF (S) = 1.026

6.3.13 [CuCl(Me₃pzPTol₂)] (NRX424)**Kristalldaten**C₅₃ H₅₆ Cl₄ Cu₂ N₄ P₂ $a = 14.4800(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2522.59(9) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.422 \text{ g/cm}^3$

orange needle

 $M = 1079.83 \text{ g/mol}$ $b = 13.2083(2) \text{ \AA}$ $\beta = 114.079(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 3.897 \text{ mm}^{-1}$ $0.490 \cdot 0.140 \cdot 0.030 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 14.4467(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1116$ **Datensammlung**

Diffraktometer: STOE STADIVARI

 $h = -17$ bis 17

26395 gemessene Reflexe

 $\theta = 4.738$ bis 72.111°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -11$ bis 16

4927 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0304$ $T_{\text{min}} = 0.1446$ $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ $l = -17$ bis 164402 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.3690$ **Verfeinerung**

4927 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/1

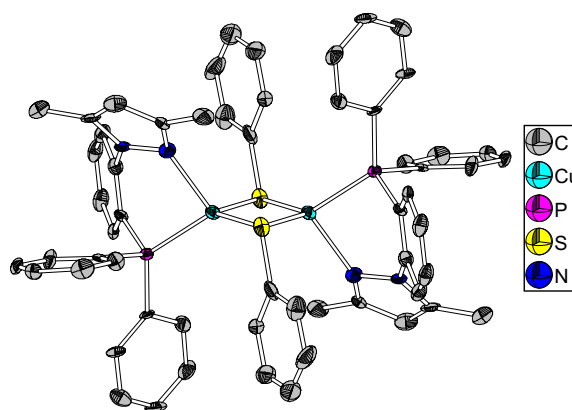
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0302$ $R_1 (\text{all}) = 0.0334$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.396 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

74 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0865$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0883$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.587 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

343 Parameter

GoF (S) = 1.072

6.3.14 [CuSPh(Me₂pzPPh₂)₂] (NRX256)**Kristalldaten**C58 H52 Cu₂ N₄ P₂ S₂ $a = 9.852(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 63.784(5)^\circ$ $V = 1235.2(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.423 \text{ g/cm}^3$

yellow needle

 $M = 1058.17 \text{ g/mol}$ $b = 11.749(3) \text{ \AA}$ $\beta = 70.604(5)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 1.054 \text{ mm}^{-1}$ $0.108 \cdot 0.093 \cdot 0.045 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 12.820(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 72.606(5)^\circ$ $F(000) = 548$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -9 \text{ bis } 9$

8129 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.228 \text{ bis } 20.825^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -11 \text{ bis } 11$

2553 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0765$ $T_{\text{min}} = 0.6436$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -12 \text{ bis } 12$ 1884 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.992$ $T_{\text{max}} = 0.7445$ **Verfeinerung**

2553 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0467$ $R_1 (\text{all}) = 0.0767$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.335 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

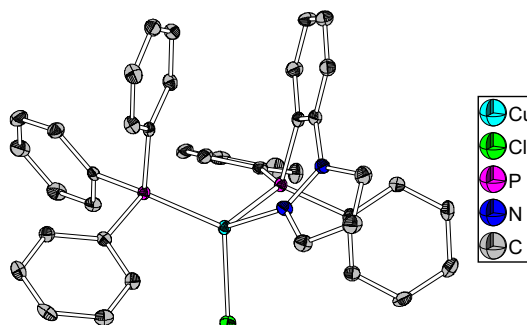
bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1146$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1356$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.434 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

309 Parameter

GoF (S) = 0.723

Kommentar

Schlechter GoF ist auf schlechte Streuung des Kristalls zurückzuführen. Die Kristalle der Verbindung und ihrer Derivate waren i.d.R. sehr klein und haben schlecht bis gar nicht gestreut.

6.3.15 [CuCl(H₃pzPPh₂)(PPh₃)] (NRX185)**Kristalldaten**C₃₉ H₃₂ Cl Cu N₂ P₂ $a = 12.6464(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3225.2(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.420 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 689.63 \text{ g/mol}$ $b = 12.1120(5) \text{ \AA}$ $\beta = 101.8470(10)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.891 \text{ mm}^{-1}$ $0.217 \cdot 0.160 \cdot 0.118 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/n$ $c = 21.5142(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1424$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -15 \text{ bis } 17$

60563 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.353 \text{ bis } 28.679^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -16 \text{ bis } 16$

8305 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0506$ $T_{\text{min}} = 0.7179$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -29 \text{ bis } 28$ 6778 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7457$ **Verfeinerung**

8305 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

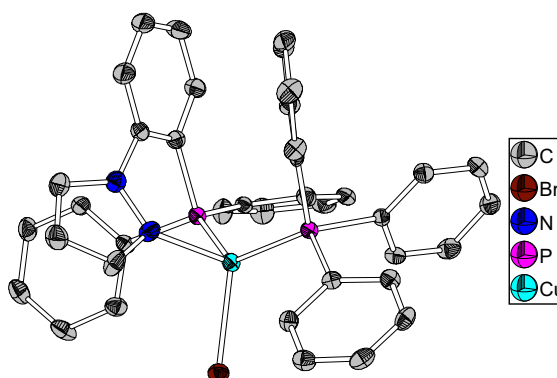
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0351$ $R_1 (\text{all}) = 0.0519$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.378 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0859$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0997$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.475 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

406 Parameter

GoF (S) = 1.031

6.3.16 [CuBr(H₃pzPPh₂)(PPh₃)] (NRX183)**Kristalldaten**C₃₉ H₃₂ Br₁ Cu₁ N₂ P₂ $a = 12.842(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.968(5)^\circ$ $V = 3268(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.492 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 734.06 \text{ g/mol}$ $b = 12.149(5) \text{ \AA}$ $\beta = 102.054(5)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 2.020 \text{ mm}^{-1}$ $0.253 \cdot 0.162 \cdot 0.135 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 21.421(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 89.973(5)^\circ$ $F(000) = 1496$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -15 \text{ bis } 18$

49280 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.332 \text{ bis } 32.155^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -17 \text{ bis } 18$

18094 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0782$ $T_{\text{min}} = 0.6449$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -31 \text{ bis } 29$ 12670 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.990$ $T_{\text{max}} = 0.7464$ **Verfeinerung**

18094 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

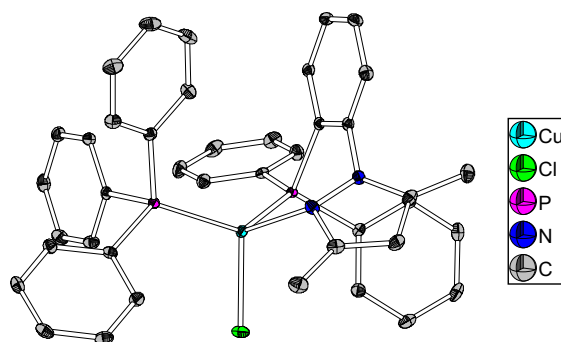
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0499$ $R_1 (\text{all}) = 0.0937$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.697 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.017$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0993$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1138$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.776 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

811 Parameter

GoF (S) = 1.041

6.3.17 [CuCl(Me₂pzPPh₂)(PPh₃)] (NRX186)**Kristalldaten**C₄₁ H₃₆ Cl Cu N₂ P₂ $a = 12.4097(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3646.2(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.462 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 717.68 \text{ g/mol}$ $b = 14.4896(6) \text{ \AA}$ $\beta = 106.9270(10)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.941 \text{ mm}^{-1}$ $0.253 \cdot 0.171 \cdot 0.105 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 21.1962(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1656$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -17 \text{ bis } 17$

125089 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.218 \text{ bis } 31.951^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -20 \text{ bis } 20$

11589 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0455$ $T_{\text{min}} = 0.6933$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -28 \text{ bis } 30$ 9465 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7463$ **Verfeinerung**

11589 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

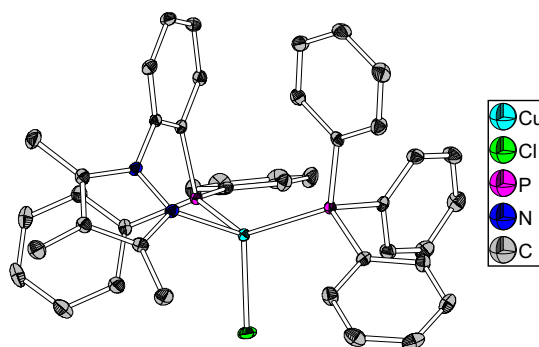
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0351$ $R_1(\text{all}) = 0.0548$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.586 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0658$ $wR_2(\text{all}) = 0.0710$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.640 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

453 Parameter

GoF (S) = 1.028

6.3.18 [CuCl(Me₃pzPPh₂)(PPh₃)] (NRX297)**Kristalldaten**C₄₂ H₃₈ Cl Cu N₂ P₂ $a = 12.2013(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3853.4(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.408 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 731.71 \text{ g/mol}$ $b = 14.7614(6) \text{ \AA}$ $\beta = 93.753(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.892 \text{ mm}^{-1}$ $0.569 \cdot 0.413 \cdot 0.248 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/n$ $c = 21.4408(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1688$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -16 \text{ bis } 16$

98882 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.168 \text{ bis } 27.822^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -19 \text{ bis } 19$

9099 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0456$ $T_{\text{min}} = 0.6537$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -28 \text{ bis } 28$ 7821 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7456$ **Verfeinerung**

9099 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

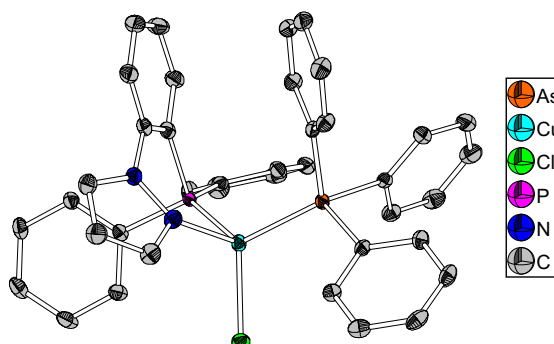
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0295$ $R_1 (\text{all}) = 0.0389$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.374 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0654$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0689$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.347 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

463 Parameter

GoF (S) = 1.019

6.3.19 [CuCl(H₃pzPPh₂)(AsPh₃)] (NRX191)**Kristalldaten**C₃₉ H₃₂ As Cl Cu N₂ P $a = 12.6679(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3260.3(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.494 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 733.58 \text{ g/mol}$ $b = 12.1233(5) \text{ \AA}$ $\beta = 101.754(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.840 \text{ mm}^{-1}$ $0.394 \cdot 0.375 \cdot 0.346 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/n$ $c = 21.6837(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1496$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -19 \text{ bis } 18$

136100 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.349 \text{ bis } 33.626^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -17 \text{ bis } 18$

12190 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0433$ $T_{\text{min}} = 0.6183$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -33 \text{ bis } 32$ 9903 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7466$ **Verfeinerung**

12190 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0434$ $R_1 (\text{all}) = 0.0640$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.220 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

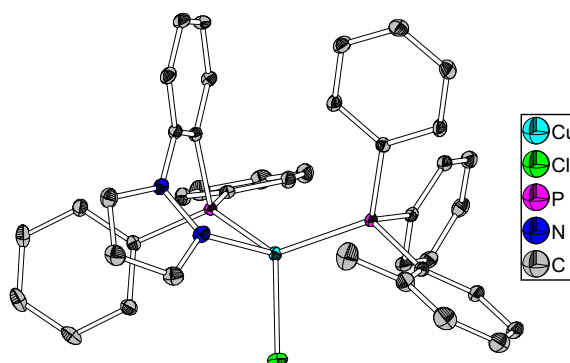
bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1090$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1244$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 3.613 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

406 Parameter

GoF (S) = 1.035

Kommentar

Restelektronendichte ist relativ hoch. Der zugehörige Q-Peak lässt sich nicht sinnvoll zuordnen.

6.3.20 [CuCl(H₃pzPPh₂)(P(*o*Tol)₃)] (NRX241)**Kristalldaten**

C41 H36 Cl3 Cu N2 P2

 $a = 12.2172(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 88.4910(10)^\circ$ $V = 1824.79(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.435 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 788.55 \text{ g/mol}$ $b = 12.7635(6) \text{ \AA}$ $\beta = 73.0820(10)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.939 \text{ mm}^{-1}$ $0.528 \cdot 0.461 \cdot 0.270 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 13.6172(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 64.6990(10)^\circ$ $F(000) = 812$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -17 \text{ bis } 18$

73539 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.261 \text{ bis } 31.939^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -18 \text{ bis } 17$

11020 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0251$ $T_{\text{min}} = 0.6357$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -20 \text{ bis } 20$ 10483 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.982$ $T_{\text{max}} = 0.7463$ **Verfeinerung**

11020 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

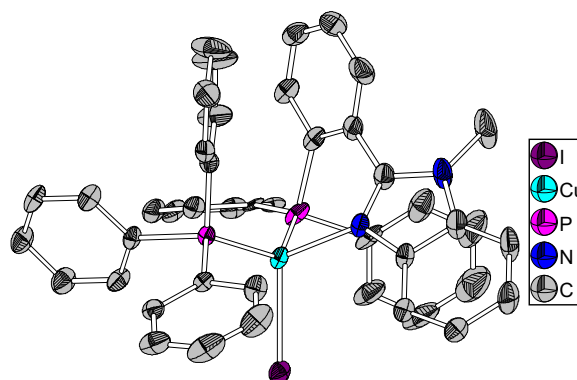
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0296$ $R_1 (\text{all}) = 0.0315$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.992 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0750$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0760$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.892 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

443 Parameter

GoF (S) = 1.067

6.3.21 [CuI(BzimPPh₂)(PPh₃)] · CH₂Cl₂, 0.5 Et₂O (NRX308)**Kristalldaten**C₄₇ H₄₃ Cl₂ Cu I N₂ O_{0.5} P₂ $a = 23.0687(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 8639.0(7) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.480 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 962.69 \text{ g/mol}$ $b = 12.3364(6) \text{ \AA}$ $\beta = 91.480(2)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 1.453 \text{ mm}^{-1}$ $0.432 \cdot 0.356 \cdot 0.235 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/c$ $c = 30.3665(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3893$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -26$ bis 30

29838 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.190$ bis 27.748°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15$ bis 13

10014 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0347$ $T_{\text{min}} = 0.6357$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -38$ bis 39 7819 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.996$ $T_{\text{max}} = 0.7453$ **Verfeinerung**

10014 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

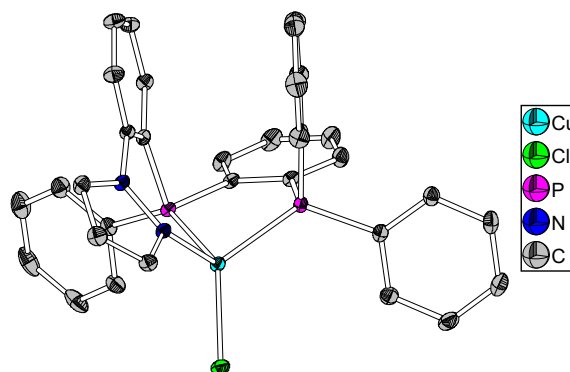
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0399$ $R_1 (\text{all}) = 0.0613$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.562 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

466 Restraints

bis $\chi = 0.003$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0760$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0823$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.141 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

647 Parameter

GoF (S) = 1.039

6.3.22 [CuCl(H₃pzdppbz)] (NRX399)**Kristalldaten**C₃₃ H₂₆ Cl Cu N₂ P₂ $a = 15.2788(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2824.5(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.438 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 611.52 \text{ g/mol}$ $b = 10.7212(5) \text{ \AA}$ $\beta = 104.228(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.007 \text{ mm}^{-1}$ $0.186 \cdot 0.126 \cdot 0.089 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 17.7885(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1256$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -22 \text{ bis } 22$

115210 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.237 \text{ bis } 32.286^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -16 \text{ bis } 15$

10022 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0527$ $T_{\text{min}} = 0.7047$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -26 \text{ bis } 26$ 8174 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7464$ **Verfeinerung**

10022 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

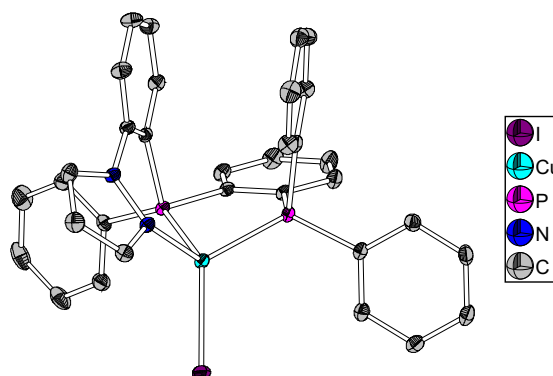
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0333$ $R_1 (\text{all}) = 0.0492$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.409 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0675$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0722$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.516 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

352 Parameter

GoF (S) = 1.038

6.3.23 [CuI(H₃pzdppbz)] (NRX400)**Kristalldaten**

C33 H26 I Cu N2 P2

 $a = 15.2594(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2923.3(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.597 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 702.97 \text{ g/mol}$ $b = 11.0346(5) \text{ \AA}$ $\beta = 105.6600(10)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.938 \text{ mm}^{-1}$ $0.335 \cdot 0.150 \cdot 0.134 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 18.0303(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1400$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -21 \text{ bis } 21$

86132 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.187 \text{ bis } 29.754^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 15$

8330 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0441$ $T_{\text{min}} = 0.6431$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -25 \text{ bis } 25$ 7198 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7459$ **Verfeinerung**

8330 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

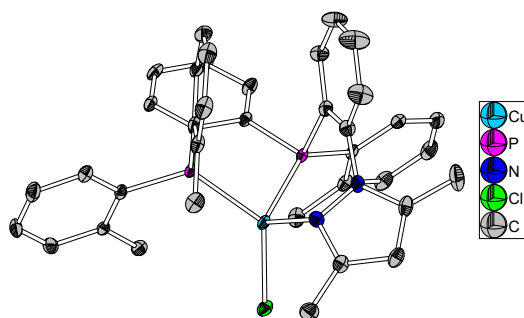
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0278$ $R_1 (\text{all}) = 0.0373$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.886 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0586$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0618$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.580 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

352 Parameter

GoF (S) = 1.045

6.3.24 [CuCl(Me₂pzdtpbz)] · 2 CHCl₃ (MW008)**Kristalldaten**C₃₈ H₃₆ Cl₁ Cu₁ N₂ P₂, 2 CHCl₃ $a = 18.8505(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 8214.1(6) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.488 \text{ g/cm}^3$

clear yellow block

 $M = 106.71 \text{ g/mol}$ $b = 21.9198(10) \text{ \AA}$ $\beta = 112.3610(10)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 1.098 \text{ mm}^{-1}$ $0.249 \cdot 0.206 \cdot 0.092 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/n$ $c = 21.4956(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3760$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -25 \text{ bis } 25$

307364 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.122 \text{ bis } 28.655^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -29 \text{ bis } 29$

21092 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0643$ $T_{\text{min}} = 0.6837$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -28 \text{ bis } 28$ 16641 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7457$ **Verfeinerung**

21092 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

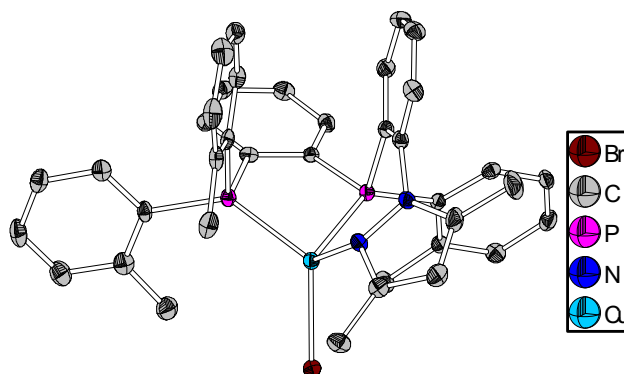
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0435$ $R_1 (\text{all}) = 0.0638$ $\Delta\phi_{\text{min}} = -1.034 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1018$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1116$ $\Delta\phi_{\text{max}} = 1.632 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

947 Parameter

GoF (S) = 1.040

6.3.25 [CuBr(Me₂pzdtpbz)] (MW012)**Kristalldaten**C₃₈ H₃₆ Br₁ Cu₁ N₂ P₂ $a = 26.294(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 6658(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.449 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 726.08 \text{ g/mol}$ $b = 18.590(6) \text{ \AA}$ $\beta = 133.21(3)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 1.982 \text{ mm}^{-1}$ $0.306 \cdot 0.251 \cdot 0.114 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/c$ $c = 18.687(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 2976$ **Datensammlung**

Diffraktometer: STOE STADIVARI

 $h = -33 \text{ bis } 33$

19420 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.596 \text{ bis } 27.432^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 293(2) \text{ K}$ $k = -20 \text{ bis } 24$

6978 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0545$ $T_{\text{min}} = 0.3914$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -24 \text{ bis } 23$ 5103 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.927$ $T_{\text{max}} = 1.0000$ **Verfeinerung**

6978 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

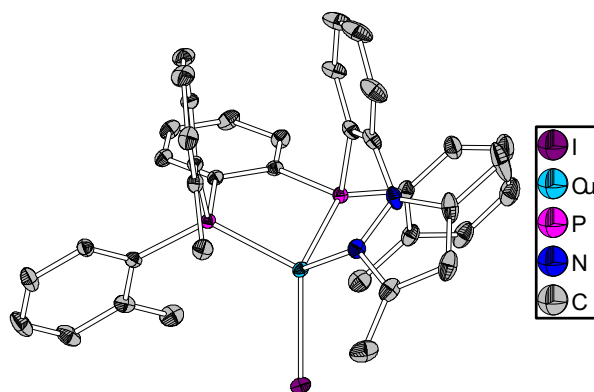
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0355$ $R_1 (\text{all}) = 0.0611$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.351 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0753$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0822$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.592 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

402 Parameter

GoF (S) = 0.966

6.3.26 [CuI(Me₂pzdtpbz)] · 3 CHCl₃ (MW009)**Kristalldaten**C₃₈ H₃₆ Cu₁ I₁ N₂ P₂, 3 CHCl₃ $a = 11.5681(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.5160(10)^\circ$ $V = 2325.42(15) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.615 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 119.07 \text{ g/mol}$ $b = 13.4072(5) \text{ \AA}$ $\beta = 70.8000(10)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 1.752 \text{ mm}^{-1}$ $0.402 \cdot 0.349 \cdot 0.264 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 17.1738(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 69.2670(10)^\circ$ $F(000) = 1128$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -17$ bis 17

119836 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.224$ bis 33.058°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -20$ bis 20

17583 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0411$ $T_{\text{min}} = 0.5940$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -26$ bis 26 14979 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7465$ **Verfeinerung**

17583 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

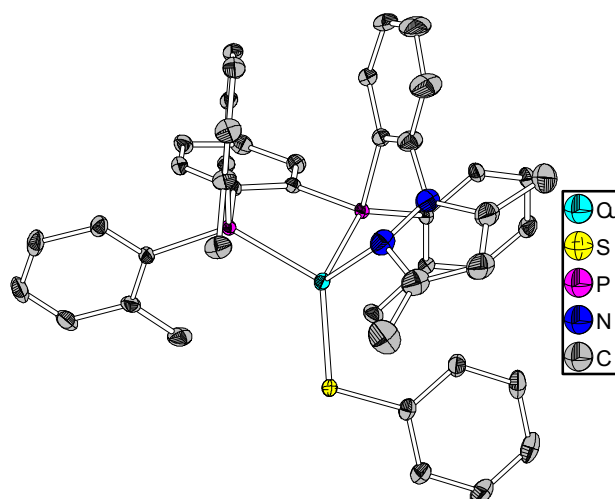
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0288$ $R_1 (\text{all}) = 0.0387$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.559 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0633$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0672$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.128 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

510 Parameter

GoF (S) = 1.025

6.3.27 [Cu(SPh)(Me₂pzdtpbz)] (MW013)**Kristalldaten**C₄₄ H₄₁ Cu N₂ P₂ S $a = 10.2292(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.1300(10)^\circ$ $V = 2011.35(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.315 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 796.43 \text{ g/mol}$ $b = 10.7820(5) \text{ \AA}$ $\beta = 86.5520(10)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.711 \text{ mm}^{-1}$ $0.440 \cdot 0.221 \cdot 0.186 \text{ mm}^3$

Triclinic, P-1

 $c = 18.3467(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 85.4430(10)^\circ$ $F(000) = 832$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -15 \text{ bis } 13$

68961 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.796 \text{ bis } 31.892^\circ$ $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 15$

12273 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0269$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -26 \text{ bis } 26$ 10697 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.997$ **Verfeinerung**

12273 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

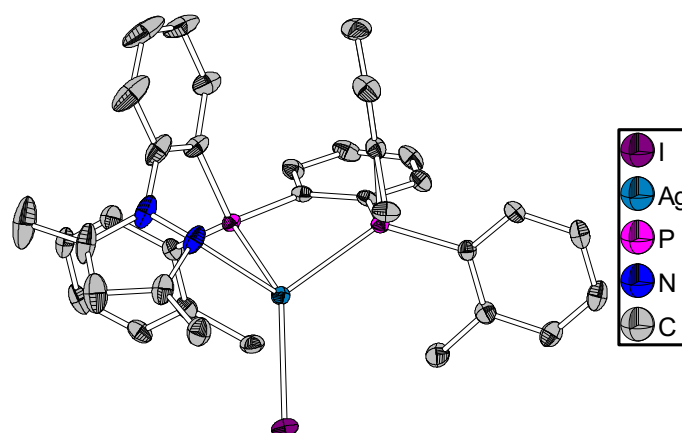
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0422$ $R_1 (\text{all}) = 0.0520$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.523 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0974$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1021$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.468 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

484 Parameter

GoF (S) = 1.020

6.3.28 [AgI(Me₂pzdtpbz)] (MW011)**Kristalldaten**C₃₈ H₃₆ Ag I N₂ P₂ $a = 16.1612(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3439.8(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.578 \text{ g/cm}^3$

colourless needle

 $M = 817.40 \text{ g/mol}$ $b = 11.3623(6) \text{ \AA}$ $\beta = 95.240(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.606 \text{ mm}^{-1}$ $0.402 \cdot 0.158 \cdot 0.082 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 18.8109(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1632$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -20$ bis 20

99027 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.096$ bis 27.003°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -14$ bis 14

7498 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0646$ $T_{\text{min}} = 0.6833$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -24$ bis 206464 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7455$ **Verfeinerung**

7498 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

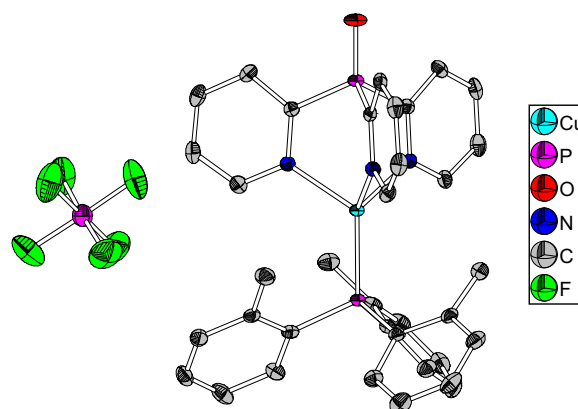
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0378$ $R_1 (\text{all}) = 0.0486$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.866 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0760$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0795$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 3.202 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

402 Parameter

GoF (S) = 1.105

6.3.29 [Cu(tpypo)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ · CHCl₃ (NRX316)**Kristalldaten**

C37 H34 Cl3 Cu F6 N3 O P3

 $a = 11.8810(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1925.54(15) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.576 \text{ g/cm}^3$

green block

 $M = 794.12 \text{ g/mol}$ $b = 11.8810(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.965 \text{ mm}^{-1}$ $0.220 \cdot 0.170 \cdot 0.120 \text{ mm}^3$ trigonal, $P\bar{3}$ $c = 15.7513(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ $F(000) = 928$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -15 \text{ bis } 15$

21345 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.364 \text{ bis } 27.508^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 13$

2977 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0415$ $T_{\text{min}} = 0.6861$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -18 \text{ bis } 20$ 2786 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7459$ **Verfeinerung**

2977 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0373$ $R_1 (\text{all}) = 0.0416$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.522 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

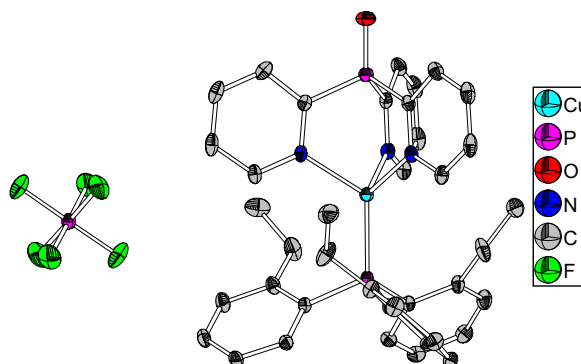
bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1020$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1044$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.662 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

166 Parameter

GoF (S) = 1.067

Kommentar

Kristall wurde von Dr. KLAUS HARMS, Zentrale Abteilung für Kristallstrukturanalyse, Philipps-Universität Marburg gelöst.

6.3.30 [Cu(tpypo)(P(EtPh)₃)]PF₆ (NRX366)**Kristalldaten**C₃₉ H₃₉ Cu F₆ N₃ O P₃ $a = 13.7363(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1851.89(18) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.500 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 836.18 \text{ g/mol}$ $b = 13.7363(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.787 \text{ mm}^{-1}$ $0.370 \cdot 0.290 \cdot 0.240 \text{ mm}^3$ trigonal, $P3$ $c = 11.3330(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ $F(000) = 860$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -22 \text{ bis } 22$

68893 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.482 \text{ bis } 36.390^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 110(2) \text{ K}$ $k = -21 \text{ bis } 22$

12034 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0467$ $T_{\text{min}} = 0.7110$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -18 \text{ bis } 18$ 11259 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7440$ **Verfeinerung**

12034 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0395$ $R_1 (\text{all}) = 0.0450$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.636 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

149 Restraints

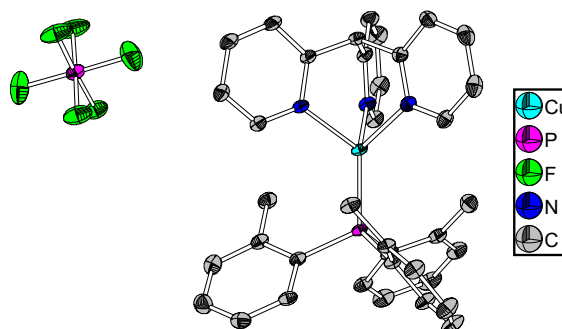
bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0904$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0931$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.324 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

364 Parameter

GoF (S) = 1.014

Kommentar

Kristall wurde von Dr. KLAUS HARMS, Zentrale Abteilung für Kristallstrukturanalyse, Philipps-Universität Marburg gelöst.

6.3.31 [Cu(tpym)(P(*o*Tol)₃)]PF₆ · 0.5 CH₂Cl₂ (NRX317)**Kristalldaten**

C37.50 H35 Cl Cu F6 N3 P2

 $a = 10.4074(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 110.9880(10)^\circ$ $V = 1858.17(15) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.434 \text{ g/cm}^3$

colourless plate

 $M = 760.17 \text{ g/mol}$ $b = 12.8993(6) \text{ \AA}$ $\beta = 106.237(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.807 \text{ mm}^{-1}$ $0.558 \cdot 0.219 \cdot 0.136 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 15.6284(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 92.198(2)^\circ$ $F(000) = 822$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -15 \text{ bis } 15$

62592 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.124 \text{ bis } 32.322^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -19 \text{ bis } 19$

13220 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0454$ $T_{\text{min}} = 0.6642$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -23 \text{ bis } 23$ 10147 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7464$ **Verfeinerung**

13220 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

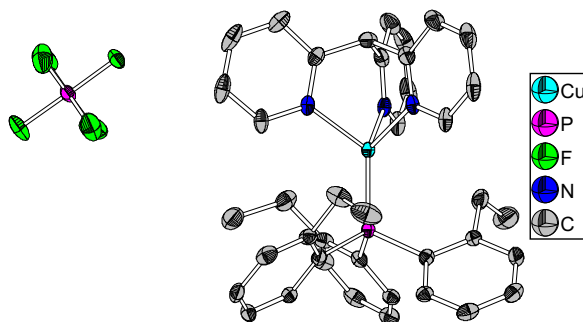
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0574$ $R_1 (\text{all}) = 0.0820$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.750 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

42 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1398$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1518$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.953 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

476 Parameter

GoF (S) = 1.044

6.3.32 Struktur von $[\text{Cu}(\text{tpym})(\text{P}(\text{EtPh})_3)]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (NRX364)**Kristalldaten**

C40 H40 Cu F6 N3 P2

 $a = 19.7735(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 7731.3(7) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.378 \text{ g/cm}^3$

colourless nugget

 $M = 802.25 \text{ g/mol}$ $b = 19.7735(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.707 \text{ mm}^{-1}$ $0.258 \cdot 0.200 \cdot 0.146 \text{ mm}^3$ cubic, $I23$ $c = 19.7735(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3312$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -25$ bis 17

14150 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.523$ bis 30.255°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -22$ bis 24

3237 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0397$ $T_{\text{min}} = 0.7001$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -22$ bis 24 2869 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.997$ $T_{\text{max}} = 0.7460$ **Verfeinerung**

3237 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

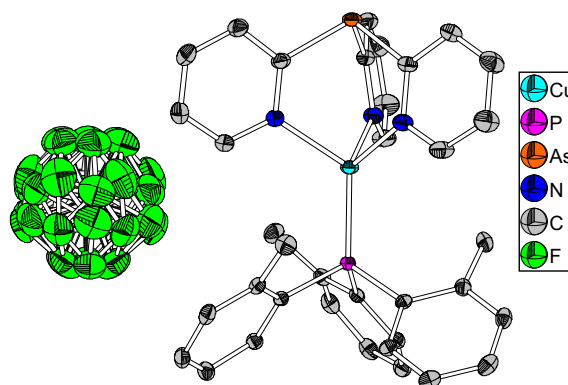
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0391$ $R_1 (\text{all}) = 0.0498$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.778 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0846$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0880$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.983 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

162 Parameter

GoF (S) = 1.053

6.3.33 Struktur von $[\text{Cu}(\text{tpyas})(\text{P}(\text{oTol})_3)]\text{PF}_6$ (NRX321)**Kristalldaten**C₃₆ H₃₃ As Cu F₆ N₃ P₂ $a = 13.4715(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3341.4(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.634 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 822.05 \text{ g/mol}$ $b = 13.4715(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.798 \text{ mm}^{-1}$ $0.370 \cdot 0.180 \cdot 0.130 \text{ mm}^3$ hexagonal, $P6cc$ $c = 21.2604(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ $F(000) = 1664$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -19$ bis 19

59506 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.592$ bis 31.571°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -19$ bis 17

3750 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0450$ $T_{\text{min}} = 0.6069$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -31$ bis 313228 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.998$ $T_{\text{max}} = 0.7461$ **Verfeinerung**

3750 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0307$ $R_1 (\text{all}) = 0.0401$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.577 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

309 Restraints

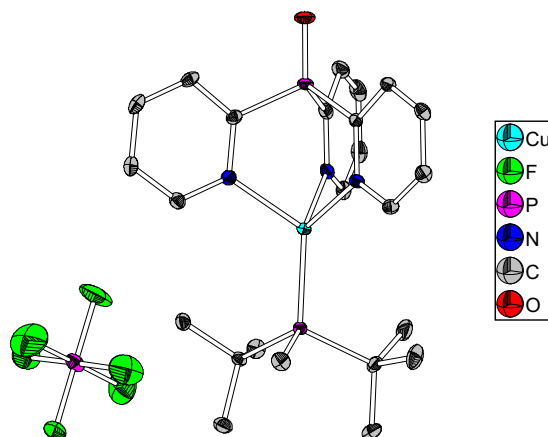
bis $\chi = 0.020$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0656$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0690$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.569 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

249 Parameter

GoF (S) = 1.083

Kommentar

Kristall wurde von Dr. KLAUS HARMS, Zentrale Abteilung für Kristallstrukturanalyse, Philipps-Universität Marburg gelöst.

6.3.34 Struktur von [Cu(tpypo)(P(*t*Bu)₂(Me))]PF₆ (NRX331)**Kristalldaten**C₂₄ H₃₃ Cu F₆ N₃ O P₃ $a = 11.8396(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2737.34(19) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.577 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 649.98 \text{ g/mol}$ $b = 14.7400(6) \text{ \AA}$ $\beta = 99.6360(10)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.039 \text{ mm}^{-1}$ $0.209 \cdot 0.167 \cdot 0.131 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 15.9098(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1336$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -16 \text{ bis } 16$

60252 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.226 \text{ bis } 30.104^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -20 \text{ bis } 20$

8066 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0427$ $T_{\text{min}} = 0.7059$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -22 \text{ bis } 22$ 6717 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7460$ **Verfeinerung**

8066 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

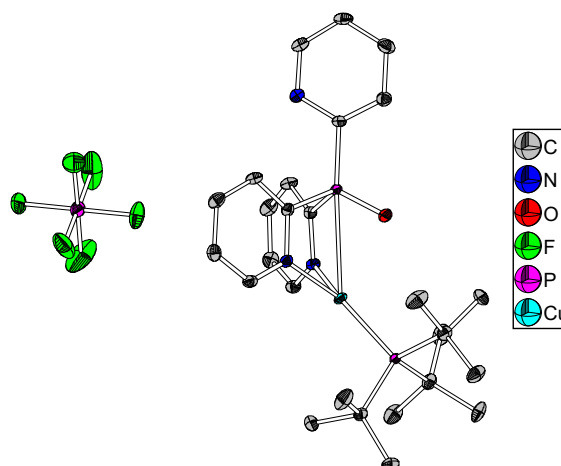
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0348$ $R_1(\text{all}) = 0.0486$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.567 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0759$ $wR_2(\text{all}) = 0.0811$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.782 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

350 Parameter

GoF (S) = 1.037

6.3.35 [Cu(tpypo)(P(*t*Bu)₃)]PF₆ (NRX332)**Kristalldaten**C₂₇ H₃₉ Cu F₆ N₃ O P₃ $a = 11.2624(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3103.2(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.481 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 692.06 \text{ g/mol}$ $b = 12.0162(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.921 \text{ mm}^{-1}$ $0.362 \cdot 0.337 \cdot 0.225 \text{ mm}^3$ orthorhombic, $P2_12_12_1$ $c = 22.9304(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1432$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -14 \text{ bis } 13$

34137 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.455 \text{ bis } 28.053^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 14$

7509 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0353$ $T_{\text{min}} = 0.6805$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -27 \text{ bis } 30$ 6882 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.998$ $T_{\text{max}} = 0.7456$ **Verfeinerung**

7509 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

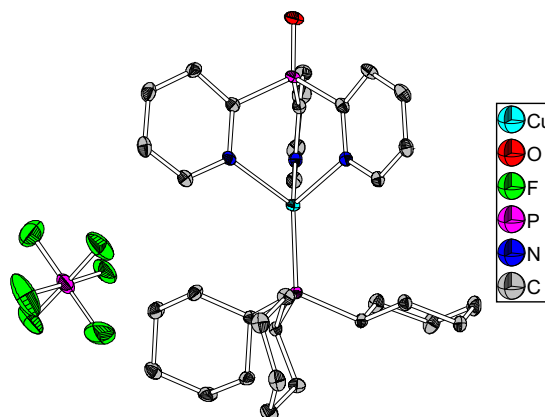
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0283$ $R_1 (\text{all}) = 0.0342$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.412 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0622$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0641$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.388 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

381 Parameter

GoF (S) = 1.032

6.3.36 Struktur von $[\text{Cu}(\text{tpyo})(\text{P}(\text{Cy})_3)]\text{PF}_6$ (NRX333)**Kristalldaten**

C33 H45 Cu F6 N3 O P3

 $a = 13.7978(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3463.7(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.477 \text{ g/cm}^3$

clear yellow block

 $M = 770.17 \text{ g/mol}$ $b = 17.4448(7) \text{ \AA}$ $\beta = 115.0630(10)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.834 \text{ mm}^{-1}$ $0.283 \cdot 0.262 \cdot 0.245 \text{ mm}^3$ monoclinic, Cc $c = 15.8857(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1600$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -19 \text{ bis } 13$

22858 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.335 \text{ bis } 29.396^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 110(2) \text{ K}$ $k = -24 \text{ bis } 20$

7946 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0240$ $T_{\text{min}} = 0.6688$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -20 \text{ bis } 21$ 7555 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.998$ $T_{\text{max}} = 0.7459$ **Verfeinerung**

7946 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

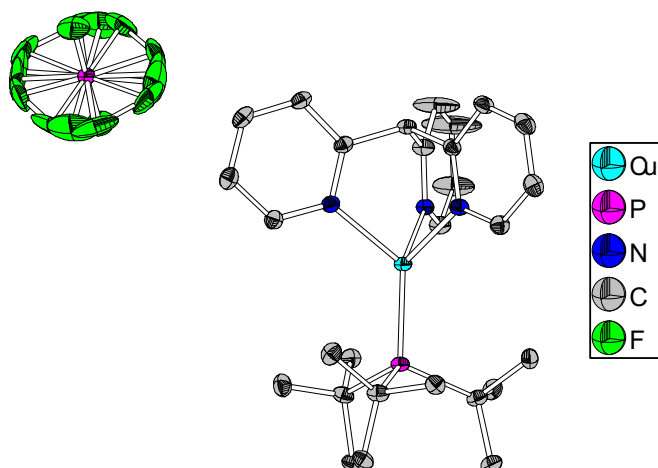
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0256$ $R_1 (\text{all}) = 0.0283$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.372 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

2 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0561$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0570$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.276 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

425 Parameter

GoF (S) = 1.040

6.3.37 [Cu(tpym)(P(*t*Bu)₃)]PF₆ · Et₂O (NRX335)**Kristalldaten**

C32 H50 Cu F6 N3 O P2

 $a = 19.0091(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3523.4(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.380 \text{ g/cm}^3$

clear green block

 $M = 658.12 \text{ g/mol}$ $b = 12.0656(4) \text{ \AA}$ $\beta = 119.550(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.772 \text{ mm}^{-1}$ $0.412 \cdot 0.289 \cdot 0.210 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/m$ $c = 17.6589(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1536$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker AXS Inc.)

 0.71073 \AA $h = -28 \text{ bis } 28$

71043 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.146 \text{ bis } 32.627^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $k = -18 \text{ bis } 18$

6639 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0386$ $T_{\text{min}} = 0.6703$ $T = 100(2) \text{ K}$ $\lambda =$ $l = -26 \text{ bis } 26$ 5655 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.997$ $T_{\text{max}} = 0.7464$ **Verfeinerung**

6639 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

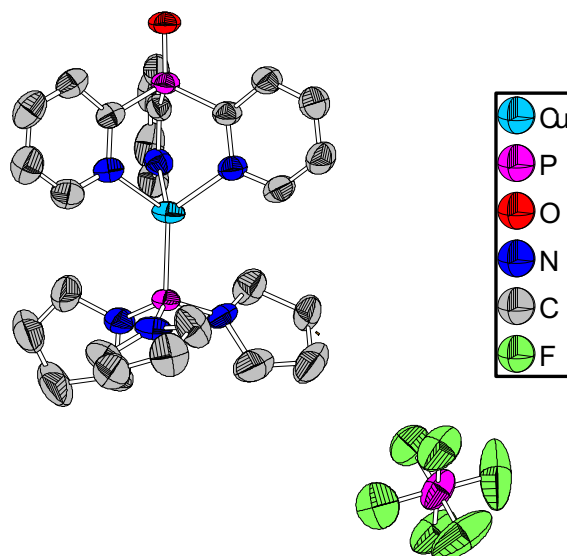
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0327$ $R_1(\text{all}) = 0.0437$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.684 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

93 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0740$ $wR_2(\text{all}) = 0.0783$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.726 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

325 Parameter

GoF (S) = 1.019

6.3.38 [Cu(tpypo)(P(pyr)₃)]PF₆ (NRX426)**Kristalldaten**

C111 H150 Cl6 Cu4 F24 N24 O4 P12
 $a = 15.3204(2) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 6998.13(15) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.509 \text{ g/cm}^3$
 orange needle

$M = 3179.04 \text{ g/mol}$
 $b = 17.6009(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 90.4010(10)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 3.809 \text{ mm}^{-1}$
 $0.26 \cdot 0.11 \cdot 0.08 \text{ mm}^3$

monoclinic, $P2_1/c$
 $c = 25.9530(3) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 3260$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE STADIVARI
 $h = -18 \text{ bis } 18$
 75283 gemessene Reflexe
 $\theta = 3.034 \text{ bis } 67.999^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 200(2) \text{ K}$
 $k = -21 \text{ bis } 21$
 12729 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0493$
 $T_{\text{min}} = 0.2128$

$\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$
 $l = -31 \text{ bis } 20$
 9603 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.999$
 $T_{\text{max}} = 0.6830$

Verfeinerung

12729 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2018/1
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0462$
 $R_1 (\text{all}) = 0.0597$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.585 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

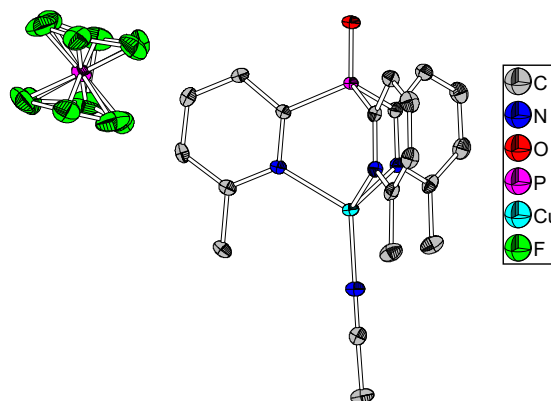
2007 Restraints
 bis $\chi = 0.001$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1333$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.1395$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.451 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

1151 Parameter

 GoF (S) = 1.072

Kommentar

Kristall wurde von Dr. KLAUS HARMS, Zentrale Abteilung für Kristallstrukturanalyse, Philipps-Universität Marburg gelöst.

6.3.39 [Cu(tmepypo)(MeCN)]PF₆ (NRX052)**Kristalldaten**C₄₀ H₄₂ Cu₂ F₁₂ N₈ O₂ P₄ $a = 17.7739(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2230.06(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.706 \text{ g/cm}^3$

Yellow plate

 $M = 1145.77 \text{ g/mol}$ $b = 14.3685(5) \text{ \AA}$ $\beta = 91.693(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.195 \text{ mm}^{-1}$ $0.327 \cdot 0.079 \cdot 0.068 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/m$ $c = 8.7360(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1160$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -22 \text{ bis } 22$

4328 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.293 \text{ bis } 27.232^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 18$

2595 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0267$ $T_{\text{min}} = 0.6723$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -11 \text{ bis } 11$ 2175 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7454$ **Verfeinerung**

2595 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0383$ $R_1 (\text{all}) = 0.0487$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.488 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

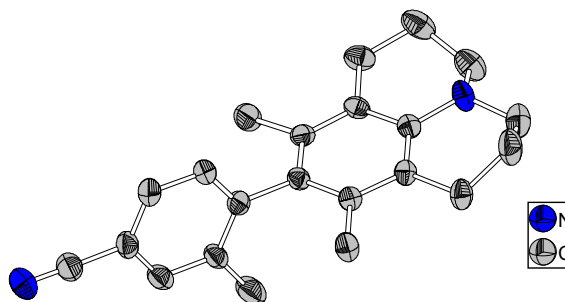
0 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0990$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1053$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.630 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

206 Parameter

GoF (S) = 1.024

6.3.40 3,5-Dimethyl-4-(2-Methyl-4-benzonitril)julolidin (NRX092)

**Kristalldaten**C₂₂ H₂₄ N₂ $a = 11.2400(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1735.45(18) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.119 \text{ g/cm}^3$

clear block

 $M = 316.44 \text{ g/mol}$ $b = 9.1163(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90.973(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.067 \text{ mm}^{-1}$ $0.347 \cdot 0.137 \cdot 0.124 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/n$ $c = 16.9391(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 584$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -12 \text{ bis } 12$

24442 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.158 \text{ bis } 22.795^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -9 \text{ bis } 9$

2348 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0513$ $T_{\text{min}} = 0.7030$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -18 \text{ bis } 18$ 1921 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7448$ **Verfeinerung**

2348 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0563$ $R_1 (\text{all}) = 0.0696$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.220 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

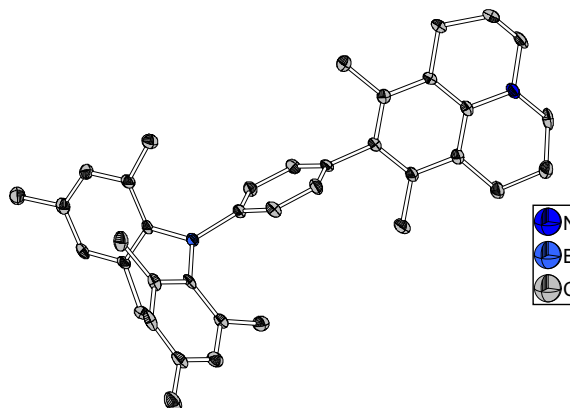
0 Restraints

bis $\chi = 0.017$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.2093$ $wR_2 (\text{all}) = 0.2299$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.283 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

220 Parameter

GoF (S) = 1.005

6.3.41 4-(3,5-Dimethyljulolidine)phenyl-dimesitylboran (NRX145)

**Kristalldaten**C₃₈ H₄₄ B N $a = 8.6403(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1554.24(13) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.123 \text{ g/cm}^3$

yellow plate

 $M = 525.55 \text{ g/mol}$ $b = 9.4570(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99.484(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.063 \text{ mm}^{-1}$ $0.201 \cdot 0.075 \cdot 0.164 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1$ $c = 19.2847(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 568$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -11 \text{ bis } 11$

27909 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.141 \text{ bis } 28.526^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -12 \text{ bis } 12$

7558 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0562$ $T_{\text{min}} = 0.7143$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -25 \text{ bis } 25$ 5940 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7457$ **Verfeinerung**

7558 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

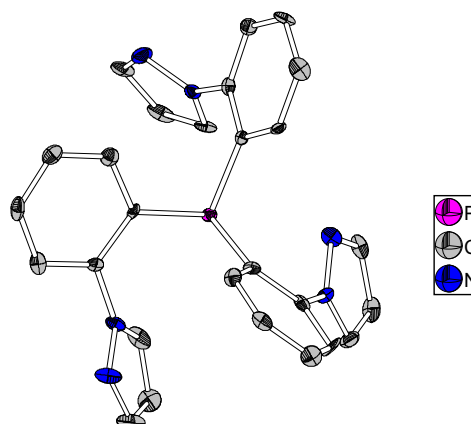
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0578$ $R_1 (\text{all}) = 0.0847$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.326 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

1 Restraints

bis $\chi = 0.019$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1680$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1964$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.437 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

370 Parameter

GoF (S) = 1.044

6.3.42 Tris(2-(1*H*-pyrazolyl)phenyl)phosphan (NRX045)**Kristalldaten**C₂₇ H₂₁ N₆ P $a = 9.8625(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2309.4(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.324 \text{ g/cm}^3$

colourless needle

 $M = 460.47 \text{ g/mol}$ $b = 8.9702(5) \text{ \AA}$ $\beta = 98.059(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.147 \text{ mm}^{-1}$ $0.357 \cdot 0.103 \cdot 0.059 \text{ mm}^3$ monoclinic, *Pn* $c = 26.3642(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 960$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8

 $h = -10$ bis 10

43771 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.270$ bis 22.275°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -9$ bis 9

5842 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1965$ $T_{\text{min}} = 0.6333$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -28$ bis 284727 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.721$ $T_{\text{max}} = 0.7447$ **Verfeinerung**

5842 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014

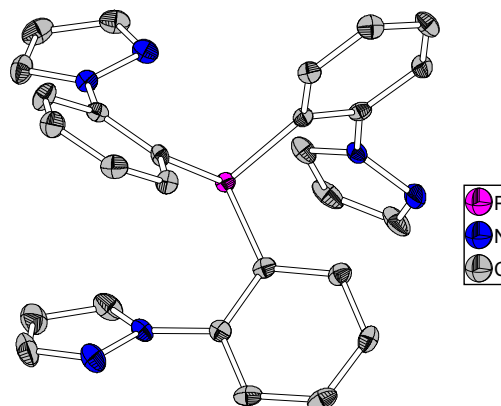
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0372$ $R_1 (\text{all}) = 0.0540$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.230 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

2 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0629$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0652$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.190 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

608 Parameter

GoF (S) = 1.009

6.3.43 Tris(2-(1*H*-pyrazolyl)phenyl)phosphan (PS27)**Kristalldaten**C₂₇ H₂₁ N₆ P $a = 9.8550(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2313.10(19) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.322 \text{ g/cm}^3$

clear red-brown block

 $M = 460.47 \text{ g/mol}$ $b = 9.9827(4) \text{ \AA}$ $\beta = 98.087(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.147 \text{ mm}^{-1}$ $0.296 \cdot 0.196 \cdot 0.160 \text{ mm}^3$ monoclinic, *Pn* $c = 26.3920(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 960$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -12 \text{ bis } 12$

58999 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.267 \text{ bis } 26.100^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 110(2) \text{ K}$ $k = -11 \text{ bis } 11$

8994 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1304$ $T_{\text{min}} = 0.7213$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -32 \text{ bis } 32$ 7174 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7453$ **Verfeinerung**

8994 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

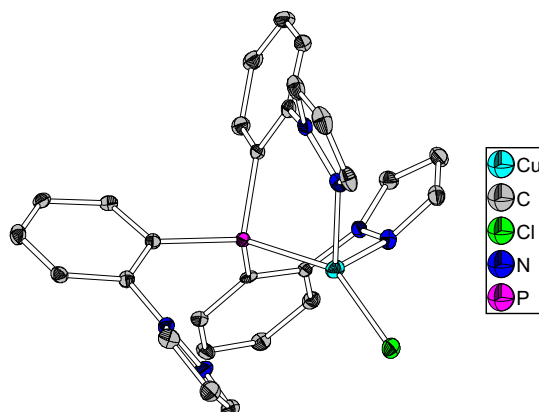
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0368$ $R_1 (\text{all}) = 0.0721$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.270 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

2 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0668$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0695$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.189 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

614 Parameter

GoF (S) = 1.017

6.3.44 [CuCl(H₃tpzP)] (NRX060)**Kristalldaten**C₅₄ H₄₂ Cl₂ Cu₂ N₁₂ P₂ $a = 10.947(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2359.2(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.575 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 1118.91 \text{ g/mol}$ $b = 15.172(5) \text{ \AA}$ $\beta = 99.727(5)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.138 \text{ mm}^{-1}$ $0.161 \cdot 0.089 \cdot 0.127 \text{ mm}^3$ monoclinic, *Cc* $c = 14.412(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1144$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -13 \text{ bis } 13$

32793 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.316 \text{ bis } 25.313^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -18 \text{ bis } 18$

4297 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0359$ $T_{\text{min}} = -$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -17 \text{ bis } 17$ 4162 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = -$ **Verfeinerung**

4297 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

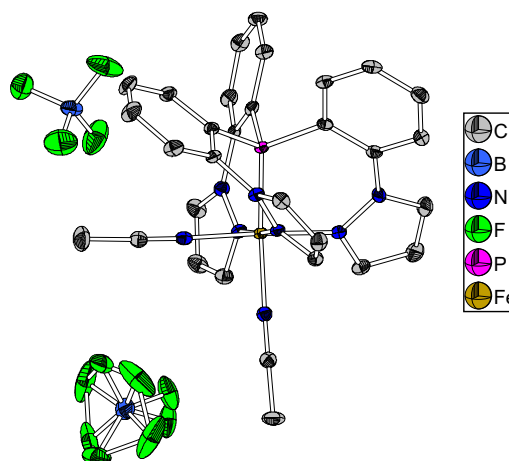
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0283$ $R_1(\text{all}) = 0.0298$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.290 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

2 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0648$ $wR_2(\text{all}) = 0.0663$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.207 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

325 Parameter

GoF (S) = 1.033

6.3.45 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (NRVPS5)**Kristalldaten**

C33 H30 B2 F8 Fe N9 P

 $a = 19.7947(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 7062.1(8) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.529 \text{ g/cm}^3$

clear red block

 $M = 813.10 \text{ g/mol}$ $b = 16.1200(11) \text{ \AA}$ $\beta = 103.804(2)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.555 \text{ mm}^{-1}$ $0.396 \cdot 0.213 \cdot 0.172 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/c$ $c = 22.7903(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3312$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -24 \text{ bis } 24$

93320 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.275 \text{ bis } 26.650^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -20 \text{ bis } 20$

7426 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0475$ $T_{\text{min}} = 0.6766$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -28 \text{ bis } 28$ 6282 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7454$ **Verfeinerung**

7426 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

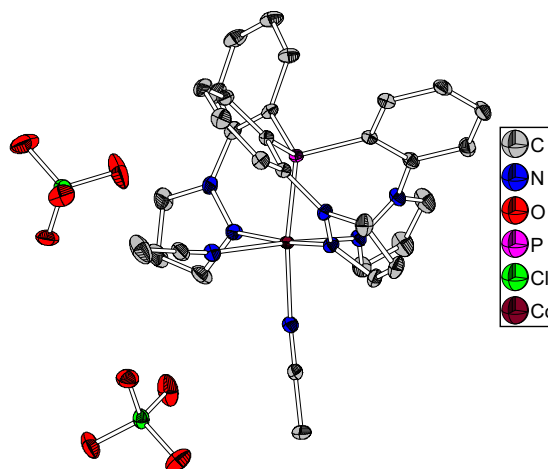
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0400$ $R_1 (\text{all}) = 0.0513$ $\Delta\phi_{\text{min}} = -0.658 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0902$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0955$ $\Delta\phi_{\text{max}} = 1.048 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

509 Parameter

GoF (S) = 1.052

6.3.46 $[\text{Co}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (NRVPS7)**Kristalldaten**

C33 H30 Cl2 Co N9 O8 P

 $a = 20.1200(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 7304.7(6) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.530 \text{ g/cm}^3$

clear green block

 $M = 841.46 \text{ g/mol}$ $b = 16.5668(8) \text{ \AA}$ $\beta = 104.604(2)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.724 \text{ mm}^{-1}$ $0.339 \cdot 0.291 \cdot 0.227 \text{ mm}^3$ monoclinic, Cc $c = 22.6465(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3448$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -28$ bis 28

124055 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.423$ bis 30.414°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -23$ bis 23

22045 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0350$ $T_{\text{min}} = 0.6821$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -32$ bis 3220149 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7460$ **Verfeinerung**

22045 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

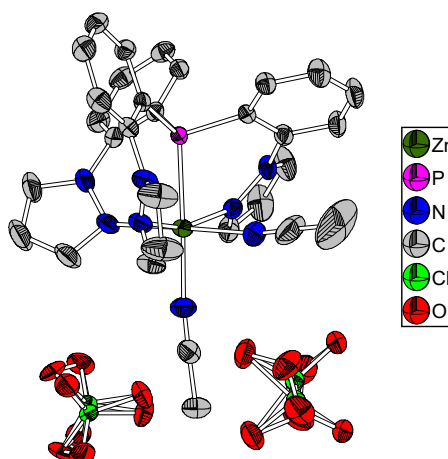
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0346$ $R_1 (\text{all}) = 0.0406$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.561 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

12 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0819$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0848$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.752 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

990 Parameter

GoF (S) = 1.021

6.3.47 $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{tpzP})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (NRVPS10)**Kristalldaten**

C31 H27 Cl2 N8 O8 P Zn

 $a = 20.1555(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 7468.8(6) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.435 \text{ g/cm}^3$

colourless nugget

 $M = 806.84 \text{ g/mol}$ $b = 16.4804(8) \text{ \AA}$ $\beta = 105.019(2)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.901 \text{ mm}^{-1}$ $0.27 \cdot 0.19 \cdot 0.10 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/c$ $c = 23.2802(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3296$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -23$ bis 24

103009 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.218$ bis 25.318°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 110(2) \text{ K}$ $k = -19$ bis 19

6809 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0721$ $T_{\text{min}} = 0.84$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -27$ bis 27 5420 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.92$ **Verfeinerung**

6809 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

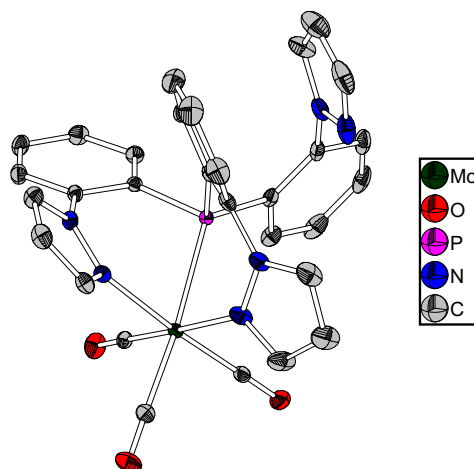
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0483$ $R_1 (\text{all}) = 0.0654$ $\Delta\phi_{\text{min}} = -1.039 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

151 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1064$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1152$ $\Delta\phi_{\text{max}} = 1.426 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

553 Parameter

GoF (S) = 1.025

6.3.48 [Mo(H₃tpzP)(CO)₃] (NRVPS12)**Kristalldaten**C₃₂ H₂₄ Mo N₆ O₃ P $a = 18.6955(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 5742.4(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.529 \text{ g/cm}^3$

brown block

 $M = 640.44 \text{ g/mol}$ $b = 17.1290(8) \text{ \AA}$ $\beta = 111.7420(10)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.558 \text{ mm}^{-1}$ $0.226 \cdot 0.141 \cdot 0.094 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 19.3053(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 2680$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -26$ bis 26

190771 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.251$ bis 31.913°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -25$ bis 25

18343 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0363$ $T_{\text{min}} = 0.7073$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -25$ bis 28 14072 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.998$ $T_{\text{max}} = 0.7463$ **Verfeinerung**

18343 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0429$ $R_1 (\text{all}) = 0.0660$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.995 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

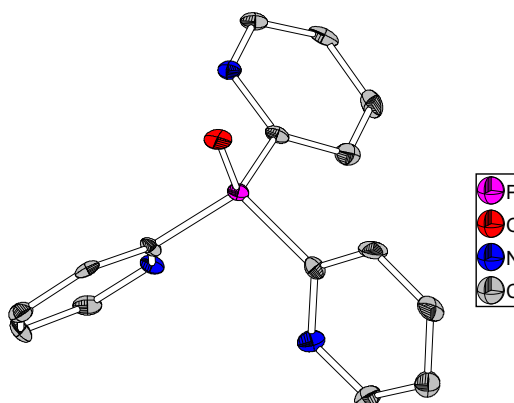
0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0833$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0914$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.277 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

768 Parameter

GoF (S) = 1.026

6.3.49 Tris-2-pyridylphosphanoxid (NRX083)

**Kristalldaten**C₁₅ H₁₂ N₃ O P $a = 9.0544(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1301.4(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.435 \text{ g/cm}^3$

clear pale colourless block

 $M = 281.25 \text{ g/mol}$ $b = 9.1276(8) \text{ \AA}$ $\beta = 100.449(4)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.209 \text{ mm}^{-1}$ $0.558 \cdot 0.156 \cdot 0.103 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 16.0121(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 584$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -10$ bis 10

7498 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.287$ bis 26.318°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -11$ bis 11

2321 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1625$ $T_{\text{min}} = 0.3355$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -19$ bis 191596 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7454$ **Verfeinerung**

2321 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0811$ $R_1 (\text{all}) = 0.1250$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.992 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

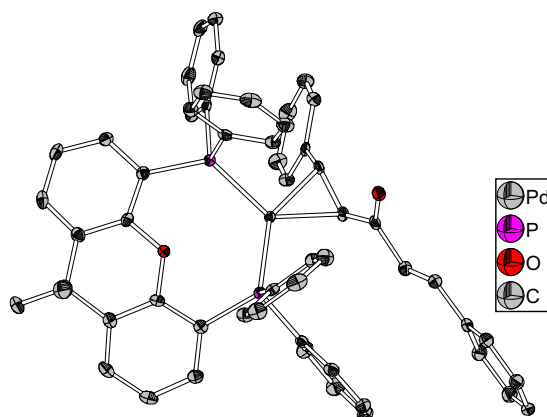
0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1997$ $wR_2 (\text{all}) = 0.2257$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.826 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

181 Parameter

GoF (S) = 1.020

6.3.50 [Pd(xantphos)(dba)] · PhMe (NRX088)

**Kristalldaten**C₆₃ H₅₄ O₂ P₂ Pd $a = 16.774(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $V = 4952(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.357 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 1011.40 \text{ g/mol}$ $b = 13.217(5) \text{ \AA}$ $\beta = 109.947(5)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.485 \text{ mm}^{-1}$ $0.248 \cdot 0.191 \cdot 0.176 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/n$ $c = 23.763(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$ $F(000) = 2096$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -20 \text{ bis } 20$

80159 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.017 \text{ bis } 25.317^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 15$

9030 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0408$ $T_{\text{min}} = 0.7035$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -27 \text{ bis } 28$ 7888 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7452$ **Verfeinerung**

9030 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0243$ $R_1 (\text{all}) = 0.0319$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.389 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

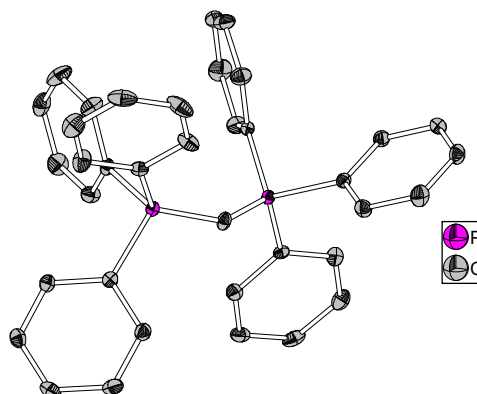
0 Restraints

bis $\chi = 0.006$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0575$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0617$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.393 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

616 Parameter

GoF (S) = 1.071

6.3.51 Hexaphenylcarbodiphosphoran (NRX141)

**Kristalldaten**

C37 H30 P2

 $a = 11.1842(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2809.8(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.268 \text{ g/cm}^3$

colourless-yellow block

 $M = 536.55 \text{ g/mol}$ $b = 12.9511(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.180 \text{ mm}^{-1}$ $0.290 \cdot 0.272 \cdot 0.208 \text{ mm}^3$ orthorhombic, $P2_12_12_1$ $c = 19.3981(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1128$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -11 \text{ bis } 15$

48555 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.102 \text{ bis } 30.458^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -16 \text{ bis } 18$

8520 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0881$ $T_{\text{min}} = 0.6899$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -27 \text{ bis } 23$ 7031 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7461$ **Verfeinerung**

8520 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

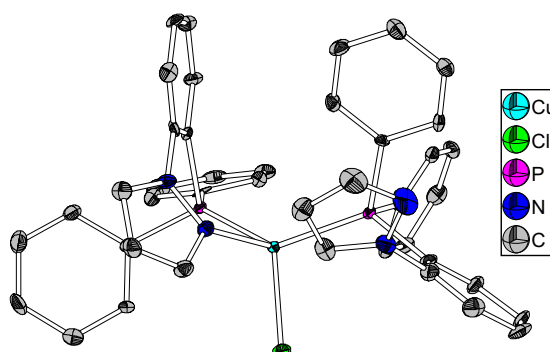
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0399$ $R_1 (\text{all}) = 0.0564$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.375 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0805$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0853$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.319 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

353 Parameter

GoF (S) = 1.028

6.3.52 [CuCl(H₃pzPPh₂)₂] (NRX261)**Kristalldaten**C₄₆ H₄₄ Cl Cu N₄ O₂ P₂ $a = 12.5129(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.814(3)^\circ$ $V = 2032.3(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.382 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 845.78 \text{ g/mol}$ $b = 12.8991(11) \text{ \AA}$ $\beta = 94.828(3)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.726 \text{ mm}^{-1}$ $0.213 \cdot 0.225 \cdot 0.168 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 14.8865(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 117.934(3)^\circ$ $F(000) = 880$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -16$ bis 17

15847 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.282$ bis 29.009°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -17$ bis 14

8871 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0387$ $T_{\text{min}} = 0.6688$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -20$ bis 20 7363 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.980$ $T_{\text{max}} = 0.7458$ **Verfeinerung**

8871 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

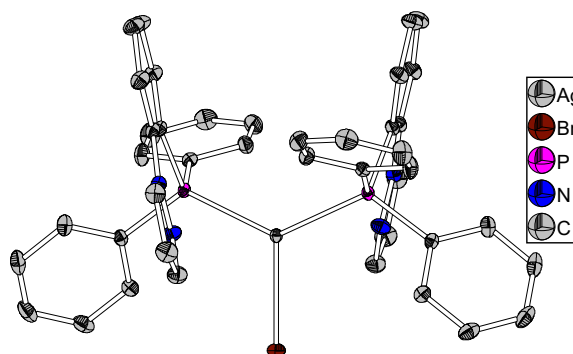
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1130$ $R_1 (\text{all}) = 0.1294$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.225 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.3023$ $wR_2 (\text{all}) = 0.3081$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.557 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

508 Parameter

GoF (S) = 1.149

6.3.53 [AgBr(H₃pzPPh₂)₂] (NRX178)**Kristalldaten**

C42 H34 Ag Br N4 P2

 $a = 13.2622(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3650.4(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.537 \text{ g/cm}^3$

Colourless block

 $M = 844.47 \text{ g/mol}$ $b = 13.1753(6) \text{ \AA}$ $\beta = 91.837(2)^\circ$ $Z = 30$ $\mu = 1.771 \text{ mm}^{-1}$ $0.308 \cdot 0.280 \cdot 0.206 \text{ mm}^3$ monoclinic, $C2/c$ $c = 20.9021(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1704$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -20 \text{ bis } 20$

55880 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.179 \text{ bis } 32.954^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -18 \text{ bis } 18$

6230 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0384$ $T_{\text{min}} = 0.6740$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -31 \text{ bis } 31$ 5395 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 1.000$ $T_{\text{max}} = 0.7465$ **Verfeinerung**

6230 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0248$ $R_1 (\text{all}) = 0.0338$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.478 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

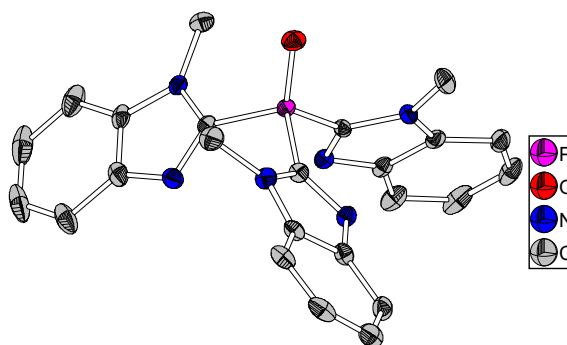
0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0482$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0503$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.501 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

227 Parameter

GoF (S) = 1.051

6.3.54 Tris-2-(1-methylbenzimidazolyl)phosphanoxid (NRX345)

**Kristalldaten**C₂₄ H₂₁ N₆ P₁ O₁ $a = 18.7567(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2104.75(15) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.390 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 65.25 \text{ g/mol}$ $b = 12.9376(5) \text{ \AA}$ $\beta = 97.870(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.161 \text{ mm}^{-1}$ $0.323 \cdot 0.161 \cdot 0.121 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/c$ $c = 8.7559(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 920$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -24 \text{ bis } 24$

47232 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.699 \text{ bis } 27.205^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -16 \text{ bis } 16$

4680 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0523$ $T_{\text{min}} = 0.7226$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -11 \text{ bis } 11$ 3797 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7455$ **Verfeinerung**

4680 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0417$ $R_1 (\text{all}) = 0.0573$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.398 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

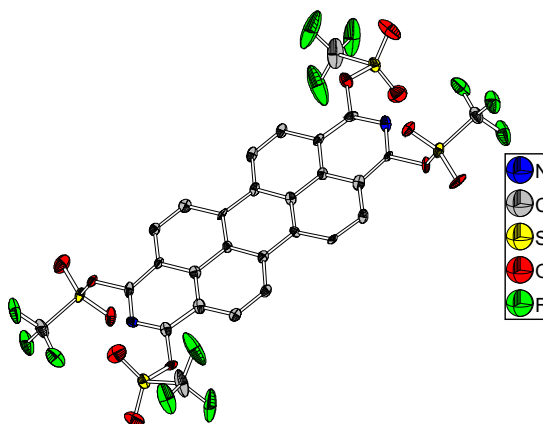
bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1109$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1333$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.336 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

293 Parameter

GoF (S) = 1.067

6.4 Strukturen für Eduard Baal

6.4.1 1,3,8,10-Tetratriflat-2,9-diazadibenzoperyle (EB232)



Kristalldaten

C₂₈H₈F₁₂N₂O₁₂S₄

$a = 5.5619(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1600.8(2) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.910 \text{ g/cm}^3$

orange needle

$M = 920.60 \text{ g/mol}$

$b = 25.5824(18) \text{ \AA}$

$\beta = 98.916(2)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 0.438 \text{ mm}^{-1}$

$0.211 \cdot 0.091 \cdot 0.083 \text{ mm}^3$

monoclinic, $P2_1$

$c = 11.3880(8) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 916$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest

$h = -6$ bis 6

32609 gemessene Reflexe

$\theta = 2.411$ bis 25.278°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -30$ bis 30

5806 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0393$

$T_{\text{min}} = 0.0638$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -13$ bis 13

5586 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.997$

$T_{\text{max}} = 0.0915$

Verfeinerung

5806 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2017/1

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0525$

$R_1 (\text{all}) = 0.0545$

$\Delta\phi_{\text{min}} = -0.506 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

229 Restraints

bis $\chi = 0.001$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1360$

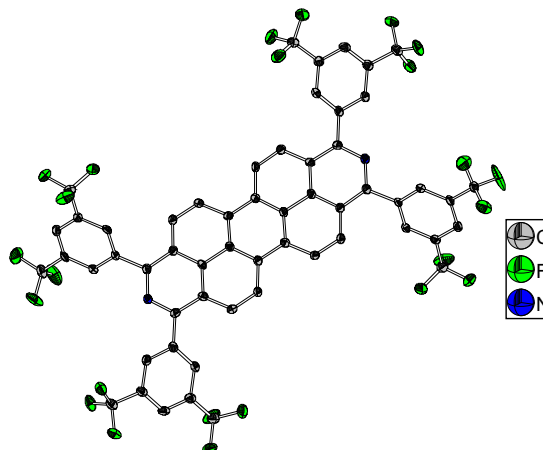
$wR_2 (\text{all}) = 0.1373$

$\Delta\phi_{\text{max}} = 0.802 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

524 Parameter

GoF (S) = 1.092

6.4.2 1,3,8,10-Tetra(3,5-trifluormethylphenyl)-2,9-diazadibenzoperylene (EB240)

**Kristalldaten**C₅₆ H₂₀ F₂₄ N₂ $a = 8.8170(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.967(3)^\circ$ $V = 2281.6(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.713 \text{ g/cm}^3$

orange needle

 $M = 1176.74 \text{ g/mol}$ $b = 12.9406(15) \text{ \AA}$ $\beta = 81.501(5)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.169 \text{ mm}^{-1}$ $0.956 \cdot 0.103 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 20.979(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 81.622(4)^\circ$ $F(000) = 1172$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -10$ bis 10

12962 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.289$ bis 25.374°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -14$ bis 15

12962 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = ?$ $T_{\text{min}} = 0.5751$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = 0$ bis 259797 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.961$ $T_{\text{max}} = 0.7452$ **Verfeinerung**

12962 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2017/1

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0636$ $R_1 (\text{all}) = 0.0902$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.337 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

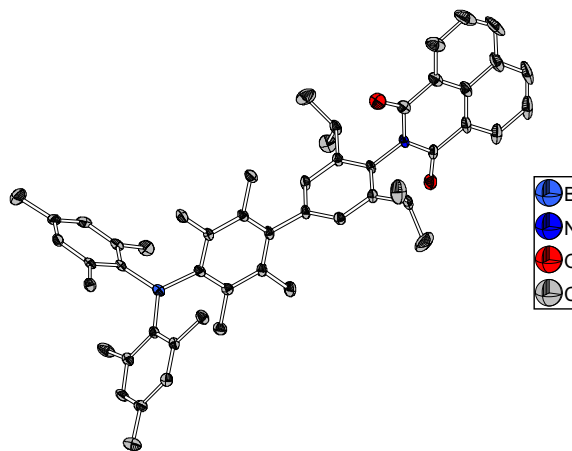
0 Restraints

bis $\chi = 0.000$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1467$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1634$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.369 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

742 Parameter

GoF (S) = 1.023

6.4.3 4-(3,5-Diisopropylphenyl-4-naphtalinmonoimido)-2,3,5,6-tetramethylphenyl-dimesitylboran · CHCl₃ (FNB22)



Kristalldaten

C₅₃ H₅₇ B Cl₃ N O₂ $a = 8.5215(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.858(2)^\circ$ $V = 2326.7(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.224 \text{ g/cm}^3$

clear colourless Needle

 $M = 857.15 \text{ g/mol}$ $b = 10.9679(6) \text{ \AA}$ $\beta = 89.469(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.238 \text{ mm}^{-1}$ $0.511 \cdot 0.114 \cdot 0.105 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 26.1137(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 72.426(2)^\circ$ $F(000) = 908$

Datensammlung

Diffraktometer: Bruker D8

 $h = -11 \text{ bis } 11$

74632 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.340 \text{ bis } 29.461^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 15$

12725 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1069$ $T_{\text{min}} = 0.6855$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -35 \text{ bis } 36$ 8121 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7459$

Verfeinerung

12725 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0632$ $R_1 (\text{all}) = 0.1206$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.591 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

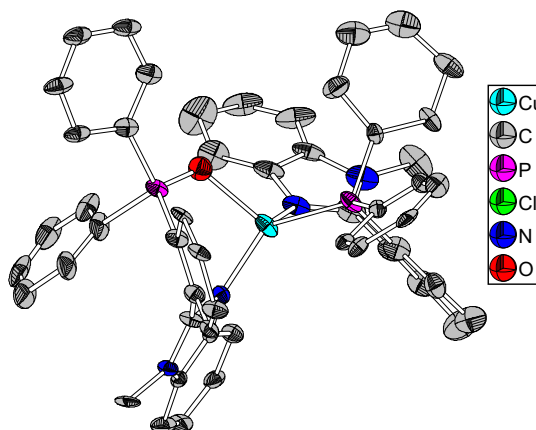
bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1256$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1417$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.464 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

555 Parameter

GoF (S) = 1.020

6.5 Strukturen für weitere Personen

6.5.1 $[\text{Cu}(\text{BzimPPh}_2)(\text{BzimP}(\text{O})\text{Ph}_2)] \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (NRB023, Sebastian Inacker)



Kristalldaten

C52 H42 Cl6 Cu1 N4 O1 P2

$a = 18.9957(8) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 5501.5(4) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.413 \text{ g/cm}^3$

yellow block

$M = 864.43 \text{ g/mol}$

$b = 15.3820(5) \text{ \AA}$

$\beta = 97.8910(10)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1.188 \text{ mm}^{-1}$

$0.231 \cdot 0.205 \cdot 0.102 \text{ mm}^3$

monoclinic, Pn

$c = 19.0084(8) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 2366$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest

$h = -24$ bis 22

35680 gemessene Reflexe

$\theta = 1.081$ bis 27.376°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -18$ bis 19

20311 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0491$

$T_{\text{min}} = 0.6888$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -23$ bis 24

17823 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.998$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

20311 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1099$

$R_1 (\text{all}) = 0.1227$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.184 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

1529 Restraints

bis $\chi = 15.000$

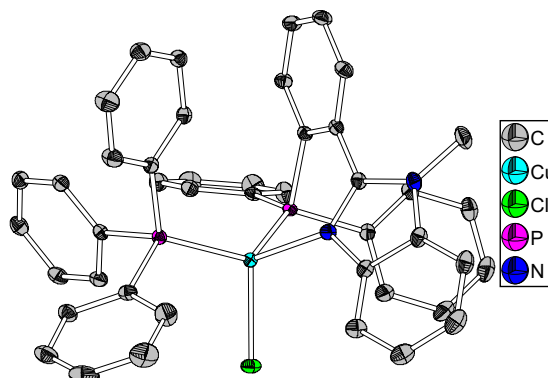
$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.2866$

$wR_2 (\text{all}) = 0.3007$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 8.118 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

1244 Parameter

GoF (S) = 1.209

6.5.2 [CuCl(BzimPPh₂)(PPh₃)] (NRB025, Sebastian Inacker)**Kristalldaten**C₄₅ H₃₇ Cl₁ Cu N₂ P₂ $a = 12.1405(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.0660(10)^\circ$ $V = 2021.59(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.434 \text{ g/cm}^3$

yellow block

 $M = 873.04 \text{ g/mol}$ $b = 13.0291(6) \text{ \AA}$ $\beta = 85.861(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.919 \text{ mm}^{-1}$ $0.381 \cdot 0.376 \cdot 0.233 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 14.9986(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 63.2340(10)^\circ$ $F(000) = 896$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -17$ bis 18

85554 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.162$ bis 33.326°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -19$ bis 17

14353 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0338$ $T_{\text{min}} = 0.6747$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -22$ bis 2111832 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7466$ **Verfeinerung**

14353 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

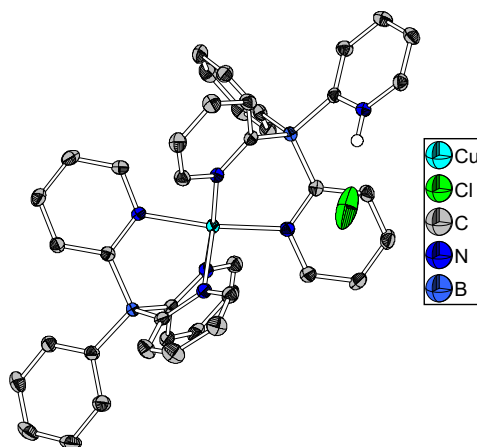
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0382$ $R_1 (\text{all}) = 0.0551$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.159 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

453 Restraints

bis $\chi = 0.003$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0810$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0869$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.881 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

488 Parameter

GoF (S) = 1.012

6.5.3 [Cu(tpybph)₂] · HCl, 2 CH₂Cl₂ (NRB027, Nils Mais)**Kristalldaten**

C44 H39 B2 Cl5 Cu N6

 $a = 18.2810(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 4242.4(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.431 \text{ g/cm}^3$

clear intense purple block

 $M = 914.22 \text{ g/mol}$ $b = 12.760 \text{ \AA}$ $\beta = 101.276(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.870 \text{ mm}^{-1}$ $0.265 \cdot 0.214 \cdot 0.203 \text{ mm}^3$ monoclinic, $P2_1/n$ $c = 18.5450(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1876$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -24 \text{ bis } 25$

71845 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.143 \text{ bis } 29.726^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 293(2) \text{ K}$ $k = -16 \text{ bis } 17$

12009 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1478$ $T_{\text{min}} = 0.5674$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -25 \text{ bis } 25$ 7806 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7461$ **Verfeinerung**

12009 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014

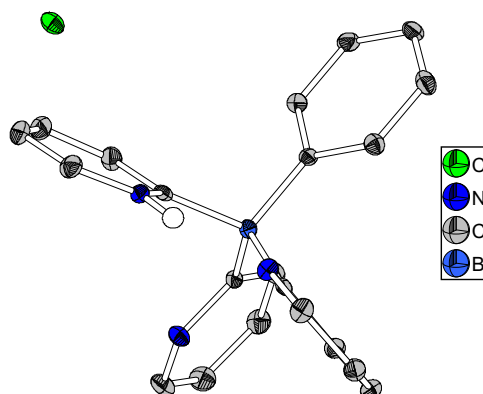
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0572$ $R_1 (\text{all}) = 0.1105$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.945 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.002$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1063$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1221$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.672 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

572 Parameter

GoF (S) = 1.032

6.5.4 Pyridiniumdipyridylphenylborat hydrochlorid · CH₂Cl₂ (NRB021, Nils Mais)**Kristalldaten**C₂₂ H₂₀ B₁ Cl₁₄ N₃ $a = 8.935(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 112.924(5)^\circ$ $V = 1124.9(9) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.414 \text{ g/cm}^3$

colourless block

 $M = 479.02 \text{ g/mol}$ $b = 10.876(5) \text{ \AA}$ $\beta = 105.700(5)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.541 \text{ mm}^{-1}$ $0.316 \cdot 0.297 \cdot 0.222 \text{ mm}^3$ triclinic, $P\bar{1}$ $c = 13.349(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.568(5)^\circ$ $F(000) = 492$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest

 $h = -12 \text{ bis } 12$

50571 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.421 \text{ bis } 30.676^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $T = 100(2) \text{ K}$ $k = -15 \text{ bis } 15$

6663 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0605$ $T_{\text{min}} = 0.7092$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $l = -18 \text{ bis } 19$ 5192 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C(25.00^\circ) = 0.999$ $T_{\text{max}} = 0.7461$ **Verfeinerung**

6663 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0401$ $R_1 (\text{all}) = 0.0634$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.410 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0792$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0866$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.400 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

279 Parameter

GoF (S) = 1.028

6.6 Literaturverzeichnis

- (1) Burla, M. C.; Caliendo, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Mallamo, M.; Mazzzone, A.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.*, **2012**, *45* (2), 357–361.
- (2) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A*, **2008**, *64* (Pt 1), 112–122.
- (3) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. C* **2015**, *71* (Pt 1), 3–8.
- (4) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44* (Pt 6), 1281–1284.
- (5) Farrugia, L. J.: An update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45* (4), 849–854.
- (6) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39* (3), 453–457.
- (7) Spek, A. L. *Acta Cryst. D* **2009**, *65* (Pt 2), 148–155.
- (8) Putz, H.; Brandenburg, K. *Diamond 4*; Crystal Impact: Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.